



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Núcleo de Pós-Graduação em Física (NPGFI)

ERILAINE BARRETO PEIXOTO

**Estudo dos processos de cristalização em
fitas magnéticas amorfas**

São Cristóvão

2015

ERILAINÉ BARRETO PEIXOTO

**Estudo dos processos de cristalização em
fitas magnéticas amorfas**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Núcleo de Pós Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em
Física

Orientador: Prof. Dr. José Gerivaldo
dos Santos Duque

São Cristóvão

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

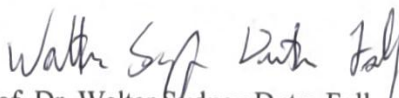
*Estudo dos processos de cristalização em fitas
magnéticas amorfas*

por

Erilaine Barreto Peixoto

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e nove de julho do ano dois mil e quinze perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Walter Sydney Dutra Folly
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Ricardo Alexandre Galdino da Silva
(DCET-UNIFESP)

Dedico este trabalho:

A minha mãe Quitéria e meu pai Luís,

Aos meus dez irmãos e a minha sobrinha Maria Isabella.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida e por permitir minha chegada até aqui.

Ao professor Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque, pela paciência, orientação e por todos os ensinamentos.

Aos meus pais, Luiz e Quitéria pelo amor e incentivo indispensáveis para chegar até aqui. Aos meus irmãos, Edson, Elisângela, Eliane, Elaine, Karine, Katiane, Fábio, Nayane, Nayara e Luís Eduardo, pelos momentos de descontração e pelo amor incondicional que sempre demonstram sentir. Minha sobrinha, Maria Isabella, que sempre trás os momentos mais alegres da minha vida. Aos demais familiares que torceram pelo meu sucesso. A Bruno pelo carinho e paciência.

Aos amigos Ivaní, Helena e Thiago que sempre estiveram comigo me dando forças para continuar. Jorge Filho, Samuel, Miqueline e Ylla pela valiosa amizade. Ao grupo GPMAT: Leonardo, Edielma, Fernanda, Jônathas, Cristiane, Carla, Marluce, Mayara, Ricardo, Pablo e ao professor Cristiano por ajudar na minha formação acadêmica.

Aos professores da pós-graduação em Física da UFS em especial Francisco, Rogério e Nelson pelos conhecimentos que puderam ser adquiridos.

Aos amigos da turma do mestrado pelas longas horas de estudo e também pelos momentos de descontração: Fabinara, Fernando, Yvens, Anderson, Renan, Wesley, Rui, Francisco, Eduardo, Jaedson, Julyanne, Osmar, Kamilla, Lucília, Adolfo, Arianne e em especial Elenilda pelas suas palavras de apoio.

Aos amigos: Fábio, Joseane, Grayce Kelly, Marcos, Ana Paula e Amanda pelos incentivos.

Ao LMBT-UNICAMP pelo material cedido para estudo. Ao laboratório de Físico-Química do departamento de Química do campus prof. Alberto Carvalho por permitir realizar as medidas de DSC e TGA e ao IFGW pelas medidas de $MvsH$.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

“Entrega teu caminho ao Senhor; confia nele e Ele tudo fará” Salmos 37:5

RESUMO

Neste trabalho, nós estudamos os processos de cristalização em fitas magnéticas amorfas de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ e $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ fabricadas através da técnica de *melt spinning*. As medidas das curvas de $MvsH$ a temperatura ambiente nas fitas como produzidas e tratadas termicamente permitiram estudar o efeito da cristalização nas propriedades magnéticas. As amostras foram caracterizadas através de medidas de difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), magnetização em função do campo magnético ($MvsH$) e magnetização em função da temperatura ($MvsT$). Medidas de TGA mostraram-se eficazes para determinação da temperatura de Curie desses materiais, confirmadas pelas medidas de $MvsT$. Nós também realizamos medidas de DSC nos modos isotérmicos e não isotérmicos e, a partir dos resultados não isotérmicos, nós definimos as temperaturas de realização das isotermas. Em seguida, o modelo de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) foi aplicado para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Para esses dados, o modelo JMA foi satisfeito e o valor do expoente de Avrami foi de $m > 2.5$ na região onde a curva de fluxo de calor aumenta e $1.5 < m < 2.5$ nas regiões intermediárias entre o início do aumento da curva e pico de cristalização. Para as curvas não isotérmicas, o modelo de JMA não foi satisfeito. Para a fita de composição $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ o modelo de JMA não foi testado. As medidas de DRX realizadas na fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ após tratamento térmico identificaram fases nanocristalinas a base de Fe-Ni e contendo $\text{Fe}_3\text{B}_{0.82}\text{P}_{0.18}$ e para a fita de $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ a fase Fe_3Si foi observada. As medidas de $MvsH$ confirmaram as mudanças nas propriedades magnéticas de acordo com as frações cristalizadas dos materiais.

ABSTRACT

In this work, we study the crystallization process in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ and $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ amorphous magnetic ribbons fabricated by melt spinning technique. The effect of crystallization on the magnetic properties is studied via $MvsH$ data at room temperature carried out to as-cast and heated samples. X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), magnetization of the magnetic field ($MvsH$) and magnetization versus temperature ($MvsT$) are reported. The values of Curie temperatures determined via TGA measurements are in agreement with that estimated via $MvsT$ data. DSC measurements are carried out in isothermal and non-isothermal modes, and from the non-isothermal results, we define the temperatures of the isotherms. These isothermal data were fitted using the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model to $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ribbon yielding an Avrami exponent, $m > 2.5$, to isothermal curves in the onset of crystallization process and $1.5 < m < 2.5$ to intermediate regions of crystallization process. It is worth to comment that we are able to fit the non-isothermal curves for using the JMA model. XRD measurements taken after TGA measurement ($T = 800^\circ\text{C}$) allow us to identify nanoparticles with Fe-Ni-based and $\text{Fe}_3\text{B}_{0.82}\text{P}_{0.18}$ crystallographic phases to $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ribbon and nanoparticles with Fe_3Si crystallographic phase to the case of $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ ribbon. The $MvsH$ data are consistent with the crystallization processes which take place in amorphous magnetic materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação do estado metaestável e do estado de cristalização em diagrama de energia [5].....	12
Figura 2.1: Variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade com a temperatura. Abaixo de T_C o material é ferromagnético e acima dessa temperatura ele é paramagnético. Adaptada da referência [3].	18
Figura 2.2: Comparação da estrutura de um material amorfo e cristalino. Acima o SiO_2 amorfo e na parte inferior o Si cristalino[19]	18
Figura 2.3: Em (a) representação esquemática de um material ferromagnético exibindo sua estrutura de domínios. Em (b) a parede de domínio.....	20
Figura 2.4: Curva de Histerese magnética . Em (a) domínios magnéticos alinhados na direção do campo, (b) e (d) configuração dos domínios magnéticos com magnetização nula, (c) saturação em direção oposta ao campo [24].....	21
Figura 2.5: Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado de materiais moles. Notamos baixos valores de campo magnético para saturar o material.	22
Figura 3.1: Aparato experimental da técnica de <i>Melt Spinning</i> [33].	26
Figura 3.2: Em (a) o equipamento TGA de especificação Q50 da TA <i>Instruments</i> . (b) Cadinhos de platina utilizados para a realização das medidas. (c) Esquematização da visão interna do forno, onde o cadinho é colocado juntamente com a amostra e orientação da purga do gás. (d) Posicionamento do cadinho em relação ao forno e ao termopar. Adaptada da referência [38].....	28
Figura 3.3: À esquerda visão interna do forno do DSC de fluxo de calor, Q20 do fabricante TA <i>Instruments</i> , utilizado para nossas análises; à direita a posição das painéis em relação à plataforma [39].	29
Figura 3.4: Ilustração da lei de Bragg da difração de raios X. Adaptada da referência [43]. .	31
Figura 4.1: Padrão de difração de raios X para a fita $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ no estado amorfo e depois de submetida à medidas de DSC.	33
Figura 4.2: Medidas de temperatura de Curie de ligas de Níquel e Alumel utilizados para calibração do equipamento TGA.....	34
Figura 4.3: Medida de termogravimetria para a amostra de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de argônio. O <i>inset</i> mostra uma ampliação da região em torno de 400°C	35

Figura 4.4: Medidas de DSC não isotérmicas para a fita de composição $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ em diferentes razões de aquecimento e em atmosfera de argônio.....	36
Figura 4.5: Medidas de DSC isotérmicas para a fita de composição $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ e em atmosfera de argônio com razões de aquecimento de 5 °C/min. (□) fluxo de calor e (o) fração cristalizada. O <i>inset</i> mostra a curva de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs $\ln(t)$ com o ajuste linear.....	38
Figura 4.6: Medidas de DSC isotérmicas para a fita de composição $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ e em atmosfera de argônio com razões de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min. (□) fluxo de calor e (o) fração cristalizada. O <i>inset</i> mostra a curva de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs $\ln(t)$ com o ajuste linear.	38
Figura 4.7: Medidas de fluxo de calor e fração cristalizada normalizadas a unidade em função da temperatura, e análise cinética usando a função $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ com as razões de aquecimento de 10, 20 e 25 °C/min.	40
Figura 4.8: Medidas de M_{vsH} realizadas no plano da fita ($\theta = 0^\circ$) em temperatura ambiente para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ tratada em 410 °C com tempos de 0.5 e 60 min.	42
Figura 4.9: Medidas de M_{vsH} realizadas com ângulo de 90° em relação ao plano da fita em temperatura ambiente para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ tratada em 410 °C com tempos de 0.5 e 60 min.	42
Figura 4.10: Medidas de termogravimetria no modo de calibração para medição de temperatura de Curie da fita $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ <i>as-cast</i> e tratadas por 1, 5, 10 e 20 minutos em 540 °C.	44
Figura 4.11: Medida de TGA da fita $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ e medida M_{vsT} da fita de composição $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. O <i>inset</i> da esquerda mostra medida de DSC na região de temperatura de cristalização. O <i>inset</i> da direita mostra medida isoterma ($T = 524$ °C) e da fração cristalizada em função do tempo.	45
Figura 4.12: Medida de difração de raios X da fita $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ após tratamento térmico no DSC.	46
Figura 4.13: Medidas de M_{vsH} para a fita $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ tratada por 2 min e da amostra Fe_3Si na forma massiva para $T = 2$ K.	47
Figura 4.14: : Medidas de M_{vsH} da fita de $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ tratada em 570°C por 1, 2, 4 e 10 minutos.....	48
Figura 4.15: Representação do aumento da constante de anisotropia com o ângulo de aplicação do campo magnético para a fita de $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ com diferentes tempos de tratamento térmico.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores do expoente Avrami para algumas cristalizações e processos de transformação de fase [28].	23
Tabela 4.1: Temperaturas das quais foram realizadas isotermas juntamente com a razão de aquecimento utilizada em cada uma delas e o valor do expoente de Avrami.	39
Tabela 4.2: Valores das constantes de anisotropia para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ tratada em 410 °C por 0.5 min e 60 min com medidas $MvsH$ realizadas com campo magnético paralelo e perpendicular ao plano da fita.	43

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
CAPÍTULO 1.....	12
1. INTRODUÇÃO.....	12
CAPÍTULO 2.....	14
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 MAGNETISMO EM MATERIAIS.....	14
2.1.1 Paramagnetismo.....	16
2.1.2 Ferromagnetismo	16
2.2 MAGNETISMO EM MATERIAIS AMORFOS.....	18
2.2.1 Processos de Magnetização em Materiais Amorfos.....	19
2.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO EM MATERIAIS AMORFOS: O MODELO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE JHONSON MHEL E AVRAMI	22
CAPÍTULO 3.....	26
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
3.1 MÉTODO DE OBTENÇÃO DAS FITAS AMORFAS	26
3.2 ANÁLISE TÉRMICA	26
3.2.1 Termogravimetria (TG)	27
3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	29
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	30
3.4 MAGNETOMETRIA	31
CAPÍTULO 4.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1 A FITA MAGNÉTICA AMORFA DE $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$.....	32
4.2 A FITA $Fe_{76.5}Cu_{1}Nb_{3}Si_{13.5}B_6$	43
5 CONCLUSÕES.....	50
BIBLIOGRAFIA	53

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades magnéticas e elétricas ideais para aplicações tecnológicas tais como em geradores, amplificadores, transformadores e etc de materiais magnéticos na forma de ligas amorfas tem sido realizado há muitas décadas. Devido à ausência da anisotropia magnetocristalina, esses materiais possuem alta permeabilidade magnética e baixa coercividade e, por isso, são chamados de materiais magnéticos moles ou doces [1][2]. As propriedades magnéticas moles são atribuídas principalmente devido à anisotropia magnetoelástica [3].

Ao contrário dos materiais cristalinos, os materiais amorfos são caracterizados por não possuir ordem atômica de longo alcance. Assim, esses materiais podem ser obtidos através do resfriamento rápido dos seus constituintes por meio de técnicas tais como *melt spinnig* e *in-rotating water quenching*. Esse resfriamento provoca o congelamento dos átomos em posições aleatórias e, deste modo, o sistema não atinge o estado de mínima energia [4]. Em geral, eles são encontrados em um estado metaestável, que é caracterizado por possuir baixa estabilidade térmica [5]. Porém, essa estrutura amorfa pode se modificar através de tratamentos térmicos em fornos convencionais ou por aquecimento Joule devido à ocorrência de processos de nucleação e crescimento de grãos na matriz amorfa passando para um estado estável. Essa mudança provoca uma mudança do estado metaestável para estável como pode ser observado na figura 1.1. Além disso, como pode ser observado na figura, os estados metaestáveis e estáveis são estados de equilíbrio, porém no equilíbrio estável o sistema já atingiu seu estado final e não ocorre nenhuma reação espontânea gerando a configuração de mínima energia [6].

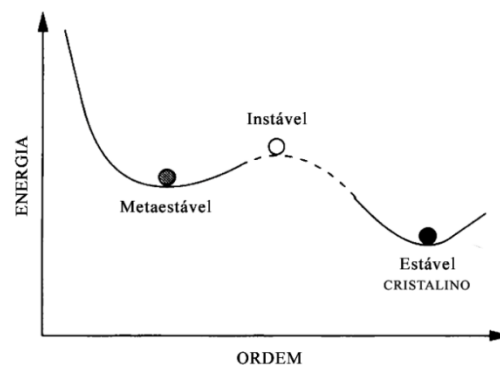


Figura 1.1: Representação do estado metaestável e do estado de cristalização em diagrama de energia [5].

Os processos de nucleação e crescimento podem ser verificados por meio de métodos termoanalíticos, tais como a calorimetria exploratória diferencial e a termogravimetria. Neste sentido, alguns modelos têm sido empregados na análise dessas curvas com o objetivo de estudar a cinética de cristalização desses materiais. Neste trabalho, nós utilizamos o modelo de nucleação e crescimento proposto por Johnson-Mehl-Avrami (JMA) para estudar a dinâmica de cristalização de fitas magnéticas amorfas em termos da fração cristalizada. Esse modelo foi aplicado com sucesso para processos isotérmicos permitindo a obtenção dos valores do expoente cinético que caracteriza a forma como ocorre à nucleação e cristalização. Além disso, foi possível determinar os valores de entalpia de cristalização. Por outro lado, nós não conseguimos ajustar os dados das curvas não isotérmicas ao modelo JMA devido a uma restrição imposta pelo próprio modelo. Porém, essas curvas são indispensáveis para definir os intervalos de temperatura nas quais devem ser realizadas as isotermas.

É bem conhecido [7] [8] [9] [10] que a realização de tratamentos térmicos permite melhorar algumas propriedades magnéticas dependendo da fase cristalina que se forma na matriz amorfa. Por exemplo, ligas de composição Fe-Cu-Nb-Si-B apresentam melhores propriedades magnéticas após a realização de tratamentos térmicos devido à formação de fases nanocristalinas contendo Fe e Si [2] [11]. Estudos também já foram realizados relacionando a dependência do tamanho dos grãos cristalizados com as propriedades magnéticas tais como a magnetização de saturação, temperatura de Curie e campo coercivo [12]. Neste sentido, do ponto de vista das amostras, nós estudamos a influência da cinética de cristalização de fitas magnéticas amorfas de composição atômica de $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ e $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$ nas suas propriedades magnéticas. O procedimento de calibração do equipamento de TGA permitiu usar as curvas termogravimétricas para determinar a temperatura de Curie desses materiais. Além disso, os resultados de termogravimetria possibilitaram a observação das regiões de cristalização. Medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC – isotérmica e não-isotérmica) foram realizadas e, em seguida o modelo de JMA foi empregado para análise das curvas. Por último, medidas de magnetização em função do campo magnético a temperatura ambiente foram realizadas para amostras com diferentes frações cristalizadas.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MAGNETISMO EM MATERIAIS

A história do magnetismo iniciou há mais de dois milênios quando foram observadas propriedades que um mineral tinha de atrair o ferro [13]. O mineral, conhecido como magnetita (Fe_3O_4), foi o primeiro material magnético conhecido pelo homem e existia em grande abundância na cidade da Magnésia [3]. Desde então, as propriedades magnéticas dos materiais tem sido estudadas tanto devido ao seu alto potencial de aplicações tecnológicas quanto para o entendimento de seus princípios básicos [4].

Os materiais são compostos de átomos multieletrônicos e o comportamento dos materiais na presença de um campo magnético é explicado pela origem dos dipolos magnéticos. Dessa forma a partir da orientação dos momentos de cada elétron e da forma como eles interagem ou não, surgem os tipos de materiais magnéticos.

O movimento do elétron em torno do núcleo do átomo pode ser de dois tipos: orbital e de *spin*. Como resultado movimentos faz com que surja um momento magnético atômico total resultante. Os momentos de dipolo magnético orbital e de *spin* podem ser escritos respectivamente, como:

$$\vec{\mu}_l = -g_l \frac{e}{2m} \vec{L} \quad (2.1)$$

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \vec{S} \quad (2.2)$$

No SI, em que $g_l=1$ e $g_s = 2$ são chamados de fatores giromagnéticos, e é a carga do elétron, \vec{L} é o momento angular orbital e \vec{S} o momento angular de spin.

Dessa forma o momento magnético total do átomo é dado pelas duas contribuições dos momentos angulares e de *spin* de cada elétron de forma que [14]:

$$\mu_{total} = \mu_{orbital} + \mu_{spin} \quad (2.3)$$

Um material magnético massivo deve possuir uma quantidade enorme de átomos e assim, as propriedades magnéticas devem depender da contribuição individual e/ou coletiva de todo o conjunto dependendo basicamente da proximidade dos átomos com subcamadas semipreenchidas (átomos magnéticos). A aplicação de um campo magnético provoca a mudança de estado de movimento dos elétrons e, conseqüentemente, os seus momentos

magnéticos. Nos átomos ditos de camada fechada, os momentos magnéticos de todos os elétrons estão alinhados de forma que um cancele o outro gerando os materiais chamados diamagnéticos. No caso dos átomos magnéticos, há possibilidade do aparecimento de efeitos individuais ou coletivos, ou seja, o paramagnetismo, ferro, antiferro e ferrimagnetismo. A resposta do material a um campo magnético aplicado é chamada de indução magnética [15][16]. A relação entre a indução magnética, B , e o campo magnético aplicado, H , é dada por (no SI):

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.4)$$

Com μ_0 sendo a permeabilidade magnética no vácuo dada por $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ e \vec{M} a magnetização total do material que é dada pela soma de todos os momentos de dipolo magnético por unidade de volume:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.5)$$

Com V representando o volume e $\vec{\mu}_i$ o momento de dipolo magnético.

Outra forma de observar as propriedades magnéticas é através da forma como \mathbf{M} varia com \mathbf{H} através da relação adimensional conhecida como susceptibilidade magnética que é dada por[3]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.6)$$

Além da susceptibilidade, a permeabilidade magnética é uma das grandezas que caracteriza os materiais magnéticos e é dada pela relação:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.7)$$

Em meios anisotrópicos tanto μ quanto χ dependem da direção do campo magnético aplicado [15]. Podemos notar que as equações (2.4), (2.6) e (2.7) se relacionam da forma:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (2.8)$$

A susceptibilidade é uma das propriedades magnéticas que caracteriza os materiais em seus diferentes tipos de magnetismo pela forma como ela varia com H , bem como a sua variação com a temperatura. Materiais que apresentam susceptibilidade magnética pequena, negativa e independente da temperatura são diamagnéticos. Os materiais paramagnéticos apresentam uma resposta pequena, porém, positiva e depende da temperatura. Os ferromagnéticos e ferrimagnéticos tem resposta alta e positiva. As substâncias antiferromagnéticas possuem susceptibilidade pequena e positiva em todo intervalo de temperatura [15].

2.1.1 Paramagnetismo

Substâncias paramagnéticas apresentam susceptibilidade pequena e positiva ($\chi > 0$) [17]. Diferente dos materiais diamagnéticos, a susceptibilidade nos materiais paramagnéticos varia com o inverso da temperatura por uma relação chamada de lei de Curie dada por:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.9)$$

Com C sendo a constante de Curie e T a temperatura absoluta [3].

Na ausência de campo aplicado tais materiais possuem momentos atômicos aleatórios e um cancela o outro de modo que a magnetização no material é zero. Porém, com a aplicação do campo, existe uma tendência dos momentos alinharem-se na direção do campo aplicado e assim surgirá na amostra um momento resultante. Mas a agitação térmica se opõe a essa tendência fazendo com que resulte em um alinhamento parcial dos momentos e, portanto, uma susceptibilidade pequena e positiva, justificando a lei de Curie da dependência da susceptibilidade com a temperatura [3].

2.1.2 Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea mesmo na ausência de campo aplicado. Em tais materiais, todos os momentos magnéticos alinham-se ao longo de uma única direção e este comportamento faz surgir nos materiais uma resposta magnética, susceptibilidade, positiva e de alta intensidade. O ordenamento que existe nesses materiais desaparece acima de uma temperatura chamada de temperatura de Curie, T_C . [17][15].

Em 1906 Pierre Weiss propôs um modelo que leva em consideração a interação entre os momentos magnéticos vizinhos no qual, cada momento está associado a um campo magnético que foi chamado de campo molecular, dado por[3]:

$$H_m = \gamma M \quad (2.10)$$

Onde γ representa a constante de campo molecular. O campo magnético total que age no material é:

$$H_t = H + H_m \quad (2.11)$$

A susceptibilidade pode então ser escrita como:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (2.12)$$

Onde H representa o campo total agindo no material e assim, substituindo a equação (2.11) na equação (2.12) teremos:

$$\frac{M}{(H+\gamma M)} = \frac{C}{T} \quad (2.13)$$

Assim temos:

$$M = \frac{CH}{T-\gamma C} \quad (2.14)$$

e,

$$\chi = \frac{C}{T-\gamma C} = \frac{C}{T-\theta_p} \quad (2.15)$$

Onde θ_p é a temperatura paramagnética de Curie e a equação (2.15) é chamada de equação de Curie Weiss, válida na região paramagnética (acima de T_C). Acima da temperatura de Curie, T_C , os ferromagnéticos tornam-se paramagnéticos obedecendo à lei de Curie-Weiss com θ_p aproximadamente igual a T_C .

A figura 2.1 mostra o comportamento de uma curva de magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Na origem a magnetização corresponde ao valor da magnetização de saturação e nesse estado todos os momentos estão alinhados. À medida que a temperatura aumenta a energia térmica faz a magnetização ser reduzida e quando o sistema atinge a temperatura de Curie, T_C , ocorre à transição de fase do estado ordenado,

ferromagnético, para o estado desordenado, paramagnético onde a energia térmica prevalece sobre a energia de ordenamento magnético[15].

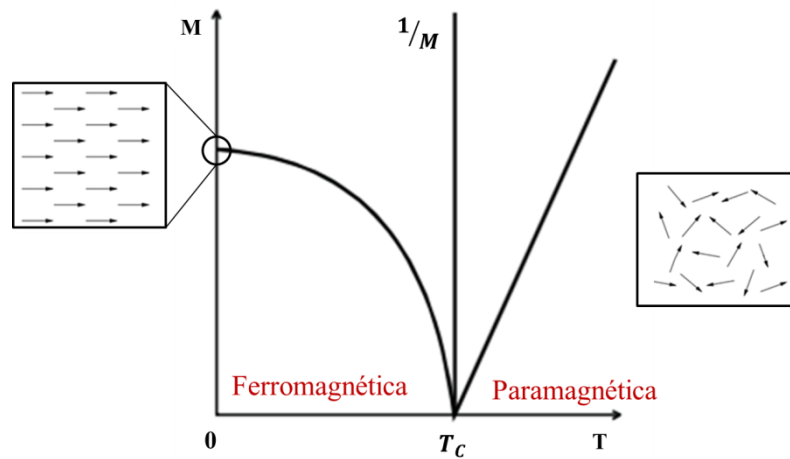


Figura 2.1: Variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade com a temperatura. Abaixo de T_c o material é ferromagnético e acima dessa temperatura ele é paramagnético. Adaptada da referência [3].

2.2 MAGNETISMO EM MATERIAIS AMORFOS

Os materiais ferromagnéticos podem ser classificados em duros e doces ou moles. Em geral a coercividade é utilizada para diferenciar um tipo do outro. Materiais com coercividade alta são considerados ferromagnéticos duros e aqueles que possuem baixa coercividade e apresentam permeabilidade magnética alta são os ferromagnéticos moles ou doces. Em materiais magnéticos cristalinos a energia de anisotropia magnetocristalina domina sobre as demais. Essa energia está relacionada com a estrutura cristalina e, diferente do que acontece em materiais que não possuem ordem atômica de longo alcance, esse termo será praticamente inexistente. Essa característica está presente nos materiais chamados de amorfos [18]. A figura 2.2 mostra a diferença entre os dois tipos de estrutura onde há periodicidade dos átomos em um sólido cristalino e a desordem no sólido amorfo.

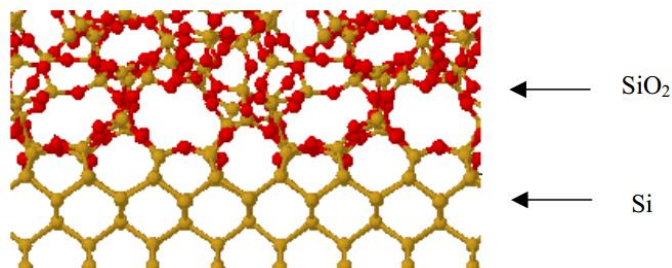


Figura 2.2: Comparação da estrutura de um material amorfo e cristalino. Acima o SiO_2 amorfo e na parte inferior o Si cristalino[19]

Como já mencionado, os materiais amorfos não possuem ordem atômica de longo alcance e, deste modo, apresentam diferentes comportamentos com relação às suas propriedades elétricas e magnéticas [18][20]. Diante disso, os metais e ligas amorfas, também chamadas de vidros metálicos, vêm sendo amplamente estudados desde a década de 60 (quando o primeiro material amorfo metálico foi produzido pelo resfriamento de uma fase líquida) para aplicação em dispositivos como transformadores, geradores, amplificadores entre outros. Tais aplicações são possíveis devido aos materiais apresentarem alta permeabilidade magnética, alta magnetização de saturação e baixos valores de campo coercivo, propriedades causadas pela ausência de anisotropia magnetocristalina e de defeitos estruturais [21][22].

De forma particular, as ligas amorfas apresentam aplicações de acordo com as propriedades magnéticas que exibem. Ligas com alta permeabilidade magnética são usadas para blindagem magnética. A baixa coercividade permite realizar aplicações em núcleos de transformadores. Além disso, essas ligas podem ser aplicadas em sistemas de gravações magnéticas, entre outras [18][21][23].

2.2.1 Processos de Magnetização em Materiais Amorfos

Como dito anteriormente os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea mesmo na ausência de campo aplicado. Porém, a maioria dos materiais ferromagnéticos encontrados na natureza ou produzidos em laboratórios se encontra no estado desmagnetizado. Weiss propôs que esses materiais deveriam ser divididos em pequenas regiões chamadas de domínios magnéticos e que cada domínio está magnetizado espontaneamente até a saturação. A formação dos domínios ocorre para minimizar a energia do sistema e é resultado de um balanço energético que leva em conta energia magnetostática, energia magnetoelástica e energia das paredes de domínio. A energia livre total em um ferromagneto é dada pela soma [3]:

$$E_{Total} = E_M + E_\sigma + E_k + E_{PD} \quad (2.16)$$

Com E_M sendo a energia magnetostática relacionada com a interação entre o campo desmagnetizante e a magnetização, E_σ a energia magnetoelástica que está associada com possíveis mudanças nas dimensões do material ferromagnético na presença de campo magnético externo, E_k é a energia de anisotropia magnetocristalina devido ao acoplamento

spin-órbita, que nos materiais amorfos é praticamente inexistente e E_{PD} refere-se ao termo da energia das paredes de domínio [14].

Como já mencionado, os materiais magnéticos amorfos são caracterizados por não possuir anisotropia magnetocristalina e, assim, a anisotropia magnetoelástica domina o comportamento magnético desses materiais. Essa anisotropia aparece do acoplamento entre as tensões internas que são geradas durante o processo de fabricação desses materiais e a magnetização local através da constante de magnetostricção de saturação a qual está relacionada com mudanças nas dimensões do material com a aplicação do campo magnético e é representada por [3]:

$$\lambda_s = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.17)$$

Onde Δl sendo a variação de comprimento e l o comprimento inicial da amostra.

Os valores da constante de magnetostricção podem ser positivos, negativos e em algumas ligas, zero [3]. Quando λ_s for positiva indica que ocorre um aumento nas dimensões do material com a aplicação do campo magnético. Se λ_s for negativa as dimensões do material se contraem no processo de magnetização. Para fitas amorfas magnéticas os valores de λ_s são muito pequenos, como por exemplo, ligas amorfas contendo Fe apresentam valores na ordem de 10^{-6} .

É a partir do comportamento dos domínios que se determina a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado e, com isso, é possível obter propriedades como a coercividade e remanência [16]. Para materiais ferromagnéticos amorfos os processos de magnetização são dominados pela energia magnetoelástica e ocorrem por rotação de domínios ou movimento das paredes. As paredes de domínio, ou paredes de Bloch, como também são chamadas, é uma camada que se forma na fronteira entre dois domínios, impedindo que ocorra uma mudança brusca na direção dos momentos magnéticos dos domínios adjacentes como indicado na figura 2.3 [4].

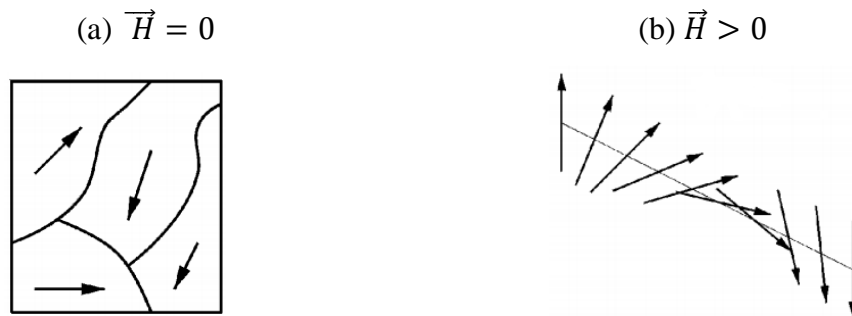


Figura 2.3: Em (a) representação esquemática de um material ferromagnético exibindo sua estrutura de domínios. Em (b) a parede de domínio.

Nos materiais ferromagnéticos, o processo de magnetização é iniciado a partir de um estado em que o material encontra-se desmagnetizado, chamado também de virgem em que $\vec{M} = 0$ e $\vec{H} = 0$. A partir desse estágio inicial o processo de magnetização ocorre principalmente por deslocamentos reversíveis das paredes de domínio e a magnetização é aumentada. Aumentando-se o campo magnético a magnetização aumenta primeiro por deslocamentos das paredes e depois por rotação dos momentos magnéticos, ambos os processos irreversíveis. Se o campo magnético for aumentado ainda mais, a partir da região irreversível, ocorre rotação dos domínios e o material atinge a região de saturação. Se a partir daí, o campo magnético for continuamente diminuído, a magnetização não retorna pela curva inicial em virtude das rotações e deslocamentos irreversíveis dos domínios. Com isso, o material pode apresentar um valor finito de magnetização para $H = 0$, o qual é chamado de magnetização remanente, \vec{M}_r . À medida que o campo é aumentado no sentido oposto ao inicial, a magnetização vai diminuindo até se anular para um campo chamado de campo coercivo, \vec{H}_c [13] [4]. A figura 2.4 mostra uma curva de histerese de acordo com o comportamento dos domínios magnéticos.

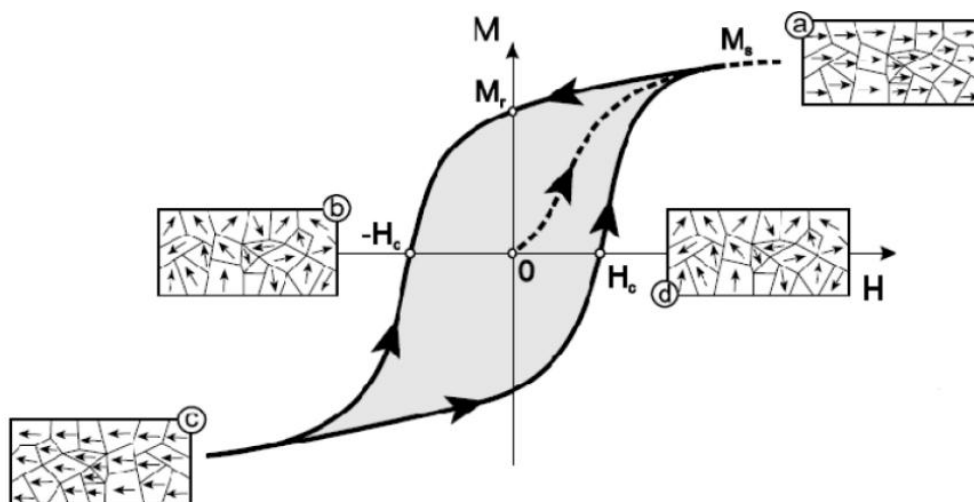


Figura 2.4: Curva de Histerese magnética . Em (a) domínios magnéticos alinhados na direção do campo, (b) e (d) configuração dos domínios magnéticos com magnetização nula, (c) saturação em direção oposta ao campo [24].

Nos materiais ferromagnéticos amorfos moles, como por exemplo, em fitas ferromagnéticas amorfas, a curva de magnetização é dominada pelas interações magnetoelásticas e exibem comportamento magnético mole com altos valores de saturação e baixos campos coercivos, ou seja, são facilmente magnetizáveis. Por apresentar baixos

valores de campo coercivo apresentam um ciclo de histerese muito estreito como é mostrado na figura 2.5.

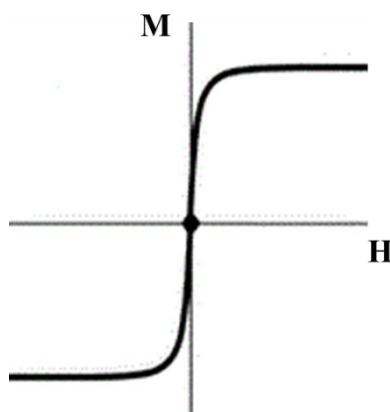


Figura 2.5: Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado de materiais moles. Notamos baixos valores de campo magnético para saturar o material.

2.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO EM MATERIAIS AMORFOS: O MODELO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE JHONSON MHEL E AVRAMI

Os processos de cristalização em materiais amorfos estão associados com nucleação e crescimento de grãos [21]. Se o material for completamente amorfo, num primeiro instante, começa a formação de grãos na matriz amorfa (nucleação) e em seguida o crescimento desses grãos ou novos processos de nucleação. O processo de cristalização ocorre até uma determinada temperatura onde todos os grãos já estão crescidos [25]. É importante dizer que um material amorfo pode apresentar ordem de muito curto alcance que consiste de pequenos grãos cristalinos embebidos dentro da matriz amorfa.

O processo de cristalização de um material amorfo pode ser estudado a partir das medidas térmicas, tais como, a calorimetria exploratória diferencial (DSC), que será discutida com detalhes no próximo capítulo e análise térmica diferencial (DTA). Um modelo de nucleação e crescimento a partir de uma função exponencial foi proposto por Johnson, Mehl e Avrami abreviado por modelo JMA. Neste trabalho, nós utilizamos o modelo JMA para estudar a cinética de cristalização das fitas magnéticas amorfas [26].

O modelo JMA, como já dito, pode ser interpretado em termos da nucleação e crescimento, descrevendo a dependência temporal do fator de cristalização (ou fração cristalizada), α . No entanto, para usar esse modelo, é preciso fazer algumas considerações: *i*) condições de cristalização isotérmicas, *ii*) nucleação homogênea e *iii*) taxa de crescimento da

nova fase na matriz amorfa controlada pela temperatura e independente do tempo. A equação que descreve esse modelo é escrita da seguinte forma [27][28]:

$$\alpha = 1 - \exp[-(Kt)^m] \quad (2.18)$$

Com α representando o fator de cristalização, K e m são independentes do tempo, porém K tem dependência com a temperatura e segue a lei de Arrhenius (equação 2.19). O parâmetro m depende da morfologia e crescimento dos cristais no material e é conhecido como expoente Avrami. De acordo com a cristalização e com os tipos de transformação de fases que ocorrem, tem seus valores diferentes como indicado na tabela 2.1 [26].

$$K(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.19)$$

Tabela 2.1: Valores do expoente Avrami para algumas cristalizações e processos de transformação de fase [28].

Transformação	Expoente de Avrami (m)
Mudanças Polimórficas, Precipitação descontínua, reações eutéticas, reação controlada por interface, etc	
Aumento da taxa de nucleação	>4
Taxa de nucleação constante	4
Diminuição da taxa de nucleação	3 – 4
Crescimento controlado por difusão	
Aumento da taxa de nucleação	>2.5
Taxa de nucleação constante	2.5
Diminuição da taxa de nucleação	1.5 – 2.5
Taxa de nucleação zero	1.5

A equação utilizada para a descrição dos dados de análise térmica é calculada fazendo a diferencial de α com relação ao tempo, $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ que pode ser obtida com algumas manipulações.

Reescrevendo a equação 2.18, temos:

$$\alpha - 1 = -\exp[-(Kt)^m]$$

E ainda:

$$1 - \alpha = \exp[-(Kt)^m] \quad (2.20)$$

Realizando a derivada de α com relação ao tempo obtemos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \exp[-(Kt)^m] \cdot (-K^m) \cdot m \cdot (-t^{m-1}) \quad (2.21)$$

Substituindo (2.20) em (2.21) obteremos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) \cdot (-K^m) \cdot m \cdot (-t^{m-1}) \quad (2.22)$$

Escrevendo K^m como $K \cdot K^{m-1}$, teremos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot m \cdot (1 - \alpha) \cdot (-K^{m-1}) \cdot (-t^{m-1}) \quad (2.23)$$

E,

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot m \cdot (1 - \alpha) \cdot (-K \cdot t)^{m-1} \quad (2.24)$$

Da equação 2.20,

$$1 - \alpha = \exp[-(Kt)^m]$$

Aplicando o \ln em ambos os lados:

$$\ln(1 - \alpha) = -(Kt)^m$$

$$-\ln(1 - \alpha) = (Kt)^m \quad (2.25)$$

$$-K^m t^m = \ln(1 - \alpha) \quad (2.26)$$

Elevando os dois lados da equação 2.26 à $-1/m$ temos:

$$\begin{aligned} [-K^m t^m]^{-1/m} &= [\ln(1 - \alpha)]^{-1/m} \\ (-Kt)^{-1} &= [\ln(1 - \alpha)]^{-1/m} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Fazendo as substituições na equação (2.24) teremos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot m \cdot (1 - \alpha)(Kt)^m \cdot (-Kt)^{-1} \quad (2.28)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot m \cdot [\ln(1 - \alpha)]^{1/m} [-\ln(1 - \alpha)] \quad (2.29)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot m \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/m} \quad (2.30)$$

A equação 2.30 é válida principalmente em condições de transformações isotérmicas. Porém, alguns trabalhos mostram a validade do modelo para processos não isotérmicos, quando o processo de nucleação toma lugar enquanto ocorre a transformação e torna-se desprezível depois [29] [30][31].

CAPÍTULO 3

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 MÉTODO DE OBTENÇÃO DAS FITAS AMORFAS

Neste trabalho, fitas amorfas com composição $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ e $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$ fabricadas através da técnica de *melt spinning* são estudadas. A técnica baseia-se na solidificação rápida da fase líquida dos constituintes os quais são fundidos dentro de um tubo de quartzo situado no interior de uma bobina de indução. O líquido é expelido sobre uma roda constituída de um material de alta condutividade térmica[14] [32]. A figura 3.1 mostra o aparato utilizado para fabricação das fitas amorfas.

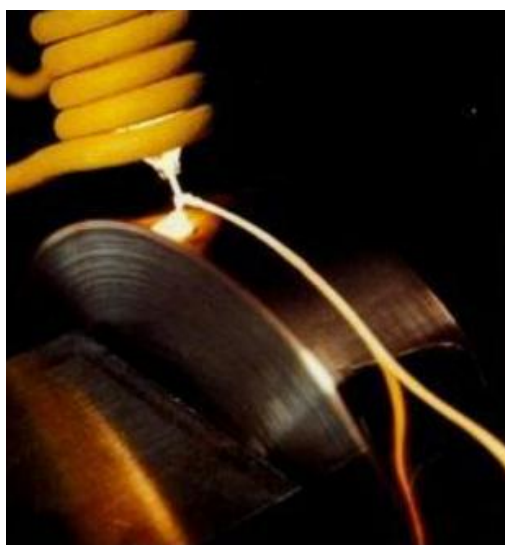


Figura 3.1: Aparato experimental da técnica de *Melt Spinning* [33].

Embora algumas propriedades magnéticas, como a coercividade e distribuição dos eixos de anisotropia, sejam modificadas quando a velocidade de rotação da roda é alterada, não será discutida neste trabalho a influência desses fatores para os nossos dados experimentais.

As fitas magnéticas amorfas estudadas neste trabalho foram gentilmente cedidas pelo Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas da Universidade Estadual de Campinas (LMBT-UNICAMP).

3.2 ANÁLISE TÉRMICA

Os métodos de técnicas térmicas começaram a ser usados a partir do século passado de forma rudimentar, embora alguns fundamentos teóricos já estivessem bem estabelecidos no

final do século XIX. Com o desenvolvimento da ciência e da tecnologia tais métodos foram aprimorados e, além disso, observadas a utilidade em diversos setores como o científico e de bens de consumo [34].

As técnicas de análise térmica consistem em medir uma propriedade física ou química de uma substância quando esta é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa definição foi proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação internacional de Análises Térmicas (ICTA) e aceita pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e pela Sociedade Americana de Teses e Materiais (ASTM) [35].

Incluem como propriedades físicas a massa, entalpia, dimensão, temperatura, características dinâmicas e outras. Dependendo da propriedade física a ser estudada é escolhido um tipo de técnica a ser utilizada e dentre as principais técnicas termoanalíticas existente estão: Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termomecânica [35][36].

A nossa discussão sobre técnicas de análise térmica será restrita a dois métodos: TGA que foi utilizado para obter informações sobre a temperatura de Curie das fitas magnéticas $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ e $\text{Fe}_{76,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_6$ e o DSC com o propósito de estudar o processo da cinética de cristalização desses materiais que serão discutidas nas próximas subseções.

3.2.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica na qual a massa de uma amostra é medida em função da temperatura que varia de forma linear sob uma atmosfera controlada ou também em função do tempo para um dado valor fixo de temperatura [35]. Dentre as suas aplicações estão: investigação das temperaturas de secagem, estudo da cinética de reação envolvendo espécies voláteis, corrosão de materiais em várias atmosferas, determinação da composição de misturas e ligas, decomposição térmica de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, determinação de temperatura de Curie em materiais ferromagnéticos entre outros [37].

A instrumentação utilizada no TGA consiste de uma balança de precisão acoplada a um forno e um sistema de purga de gás (geralmente inerte, quando deseja observar apenas os efeitos de temperatura ou em alguns poucos casos reativa). A figura 3.2 mostra o equipamento (e seus componentes) utilizado para as medidas presentes neste trabalho.



Figura 3.2: Em (a) o equipamento TGA de especificação Q50 da TA Instruments. (b) Cadinhos de platina utilizados para a realização das medidas. (c) Esquematização da visão interna do forno, onde o cadinho é colocado juntamente com a amostra e orientação da purga do gás. (d) Posicionamento do cadinho em relação ao forno e ao termopar. Adaptada da referência [38].

Como mencionado anteriormente, além das medidas convencionais de perda de massa em função da temperatura é possível realizar medidas da temperatura de transição em materiais ferromagnéticos seguindo o procedimento de calibração de temperatura do equipamento. Esse procedimento será discutido com mais detalhes no capítulo 4.

Para melhorar a exatidão na determinação das temperaturas de ocorrência dos eventos térmicos são feitas derivadas da curva termogravimétrica (DTG) em relação ao tempo ou temperatura. Quando não há perda de massa a derivada em relação à temperatura ou ao tempo será zero e o máximo da curva corresponde ao coeficiente angular máximo da curva de TG [36][37].

As curvas de TG podem ser afetadas por alguns fatores instrumentais como a atmosfera do forno, geometria dos cadinhos e velocidade de aquecimento. Dessa forma as análises presente neste trabalho foram todas realizadas nas seguintes condições: atmosfera inerte de argônio com fluxo de 100 ml/min sendo 60 ml/min para o forno e 40 ml/min para a balança; cadinhos de platina e razões de aquecimento de 5 e 10°C/min que serão justificadas no decorrer das discussões.

3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry* é uma técnica que permite detectar eventos endotérmicos e exotérmicos, transições de fases e a entalpia das transições, reações de decomposição, mudanças de estado, obter medidas de calor específico, estudo de nucleação, cristalização de materiais amorfos, entre outros. Em geral, uma medida de DSC, consiste na medição da diferença de energia fornecida a uma substância (amostra) e um material de referência (recipiente vazio) enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura [35].

Embora forneçam a mesma informação, existem dois métodos distintos para obtenção dos dados de calorimetria exploratória diferencial: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência. No primeiro, a diferença do fluxo de calor entre a amostra e a referência é medida conforme a temperatura do sistema é aumentada ou diminuída. No DSC de compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidos por aquecedores separados, porém, são mantidos na mesma temperatura por um sistema de controle [37].

Para as análises presentes nesse trabalho foi utilizado um DSC de fluxo de calor. Nele são utilizadas duas placas constituídas do mesmo material (alumínio) e de massas aproximadamente iguais, sendo que uma é utilizada como referência e na outra é colocada a amostra. As duas placas são posicionadas em plataformas dentro do forno e aquecidas com o mesmo fluxo de calor. Entre as plataformas, abaixo das placas, estão localizados os dois termopares que monitoram a diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência, como mostra a figura 3.3.

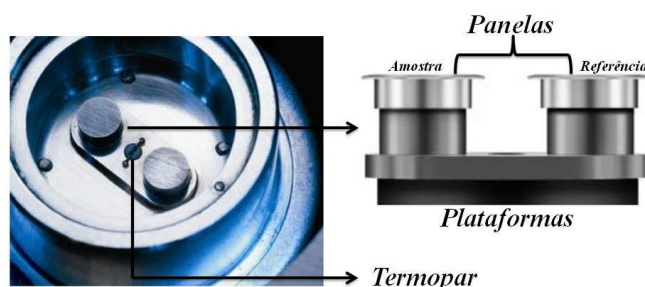


Figura 3.3: À esquerda visão interna do forno do DSC de fluxo de calor, Q20 do fabricante TA Instruments, utilizado para nossas análises; à direita a posição das placas em relação à plataforma [39].

A partir dos dados extraídos do DSC é possível detectar eventos endotérmicos e exotérmicos, transições de fases e a entalpia das transições, reações de decomposição,

mudanças de estado, obter medidas de calor específico, estudo da nucleação, cristalização de materiais amorfos, entre outros.

Como dito anteriormente, no DSC de fluxo de calor, a amostra e a referência são mantidas sempre em condições isotérmicas, uma em relação à outra. Dessa forma quando a amostra sofre uma transição exotérmica a transferência de calor ocorre da amostra para a referência e quando o evento é endotérmico o sentido é da referência para a amostra[35]. No equipamento de DSC de fluxo de calor utilizado neste trabalho, processos como fusão, vaporização e absorção, por exemplo, são geradas a partir de evento endotérmico e a curva de fluxo de calor tem pico voltado para baixo. Já para processos como a cristalização, ocorre um evento exotérmico e a curva gerada tem pico voltado para cima.

Assim como na Termogravimetria, as curvas de DSC são também influenciadas por alguns fatores experimentais tais como a razão de aquecimento, a atmosfera e a geometria dos cadinhos. Neste trabalho, nós utilizamos uma atmosfera inerte, de argônio, panela do tipo *Tzero* de alumínio juntamente com sua tampa padrão da *TA Instruments*, e razões de aquecimento de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 °C/min. As amostras neste trabalho foram cortadas em pequenos pedaços (com uma tesoura) e utilizadas massas em torno de 6 miligramas a cada análise.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de Raios X é uma técnica não destrutiva e uma das mais utilizadas para caracterização de materiais. Entre suas aplicações incluem análise de fases, estudo da estrutura cristalina, obtenção de tamanhos do cristalito, como também observar micro deformações presentes no material [40].

A primeira formulação para essa técnica foi feita por Bragg em 1912 que relaciona o ângulo de difração, também chamado de ângulo de Bragg, o comprimento de onda e a distância interplanar. Essa lei descreve a difração de raios X por meio de reflexões sucessivas do feixe nos planos da rede, onde cada plano é representado pelos índices hkl , chamados de índices de Miller[40][41][42].

Para que ocorra difração é necessário que ocorra interferência construtiva. A partir da figura 3.4 podemos deduzir a relação de Bragg, considerando dois planos separados pela distância interplanar representada por d_{hkl} . Fazendo incidir um feixe de raios X, com comprimento de onda, λ nos planos cristalinos, dois raios serão espalhados como representados na figura 3.4. A interferência construtiva ocorrerá se a diferença entre caminhos for igual a um número inteiro de comprimento de onda de forma que teremos:

$$n\lambda = d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta$$

E dessa forma temos que a lei de Bragg é:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

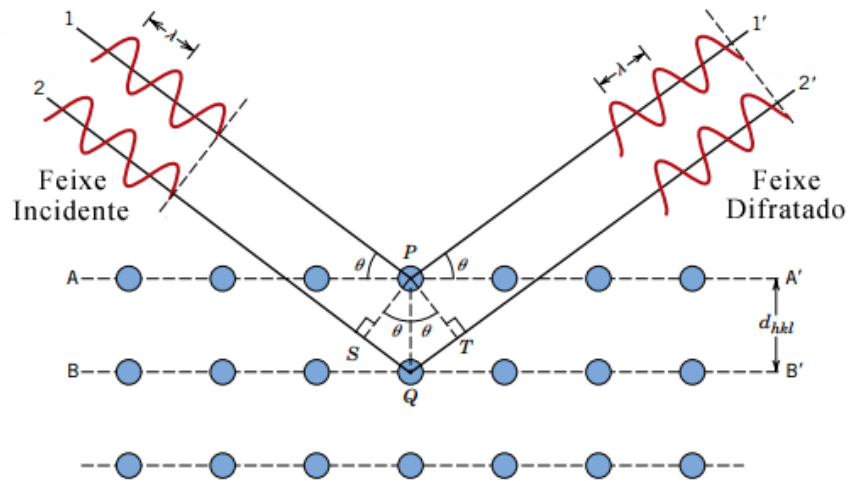


Figura 3.4: Ilustração da lei de Bragg da difração de raios X. Adaptada da referência [43].

No presente trabalho as medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro da marca *PANalytical* pertencente ao Departamento de Física do campus Professor Alberto Carvalho da Universidade Federal de Sergipe, ao passo angular de 0.013° com radiação $\text{CuK}\alpha$. Para identificação das fases foi utilizado o programa *X'Pert HighScore* da *Phillips*.

3.4 MAGNETOMETRIA

As medidas magnéticas presente neste trabalho foram realizadas em um magnetômetro VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs H) em temperatura ambiente variando o ângulo de aplicação do campo magnético e medidas de magnetização em função da temperatura (M vs T).

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados da dinâmica de cristalização e magnetização das fitas magnéticas amorfas $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ e $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$. Para cada amostra, nós realizamos uma caracterização termogravimétrica inicial com o objetivo de determinar as temperaturas de transição magnética e de recristalização as quais estão ligadas com a perda de massa medida sob a influência do campo magnético em torno de 30 Gauss gerado por um ímã de níquel em forma de um paralelepípedo. As medidas de DSC no modo isotérmico e não isotérmico foram realizadas para o sistema $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ para temperaturas determinadas através das curvas termogravimétricas. Em seguida o modelo de JMA foi empregado para estudar a dinâmica de cristalização dessa amostra. Para a amostra de $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$ foi realizada uma medida não isotérmica. Por último, medidas de magnetização em função do campo magnético são apresentadas e discutidas em termos da fração cristalizada determinada pelas curvas de DSC no modo isotérmico para os dois sistemas.

4.1 A FITA MAGNÉTICA AMORFA DE $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$

A figura 4.1 mostra um padrão de difração de raios X para a fita *as-cast* e depois de submetida a tratamento térmico no DSC ($30 < T < 600$ °C). A amostra sem tratamento térmico apresenta um pico largo caracterizando uma estrutura amorfa enquanto que a amostra tratada termicamente apresenta picos mais estreitos e bem definidos. Isso é consistente com a formação de fase(s) cristalina(s) na matriz amorfa. Nós identificamos fases à base de Fe e Ni e também uma fase $Fe_3B_{0.82}P_{0.18}$. O tamanho dos grãos presentes na matriz amorfa foi estimado pela equação de Scherrer que relaciona a largura à meia altura com o ângulo de Bragg da difração da seguinte forma [44]:

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.12)$$

Com t , sendo o tamanho do grão, k uma constante que depende da forma e da simetria, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo de difração de Bragg. Neste trabalho foi utilizada a radiação do cobre e $k = 1$. A largura a meia altura, (β) , foi corrigida a partir do padrão do hexaborato de lantânio, LaB_6 .

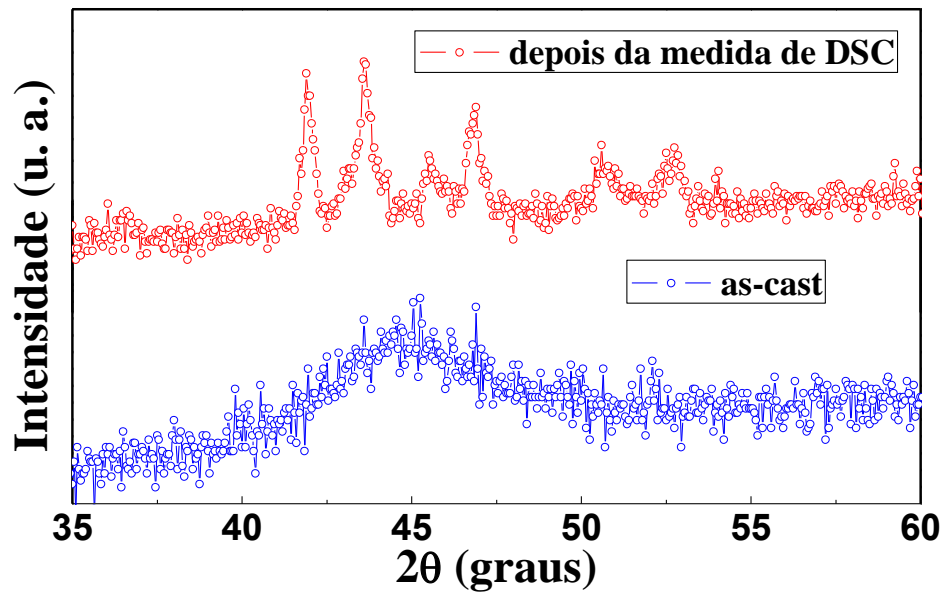


Figura 4.1: Padrão de difração de raios X para a fita $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ no estado amorfo e depois de submetida à medidas de DSC.

O tamanho encontrado para as partículas cristalizadas foi da ordem de 36 nm aproximadamente e pode ser atribuído à formação das fases de Fe-Ni e $\text{Fe}_3\text{B}_{0.82}\text{P}_{0.18}$. Watanabe e Scott identificaram a formação da fase *austenite* (Fe-Ni) após o processo de cristalização nos intervalos de temperatura de 320 a 400 °C [45].

Como já dito anteriormente, as propriedades magnéticas podem ser observadas através de medidas de magnetização em função da temperatura ou em função do campo magnético aplicado. Uma das características magnéticas importantes desses materiais é a temperatura de transição de fase do estado ferromagnético para o paramagnético. Ao invés de medir a magnetização em função da temperatura para observar a temperatura de transição magnética, nós utilizamos medidas de termogravimetria seguindo o procedimento de calibração de temperatura do equipamento. Assim, para realizar a medida, a amostra é primeiramente colocada no cadinho e inserida dentro do forno, como na forma convencional. Ao iniciar a medida, um ímã é posicionado na parte inferior do forno. O campo magnético gerado pelo ímã atrai a amostra (que na temperatura ambiente está no estado ferromagnético) e, conseqüentemente, o cadinho, provocando um desequilíbrio na balança. De acordo com o procedimento fornecido pelo fabricante, o ímã deve ser posicionado de forma que haja uma variação de massa de aproximadamente 2%. Na temperatura de Curie, T_C , a variação da massa vai à zero, e uma brusca variação na massa da amostra é observada. Isso ocorre porque a

atração sobre a amostra (que agora passa por uma transição de fase ferro-paramagnética) (consequentemente sobre o cadinho) é cessada fazendo o cadinho retornar para sua posição inicial como é mostrado na figura 4.2. A figura mostra as medidas das curvas de TGA para dois materiais: alumel e o níquel. A transição abrupta nas curvas são as suas temperaturas de Curie

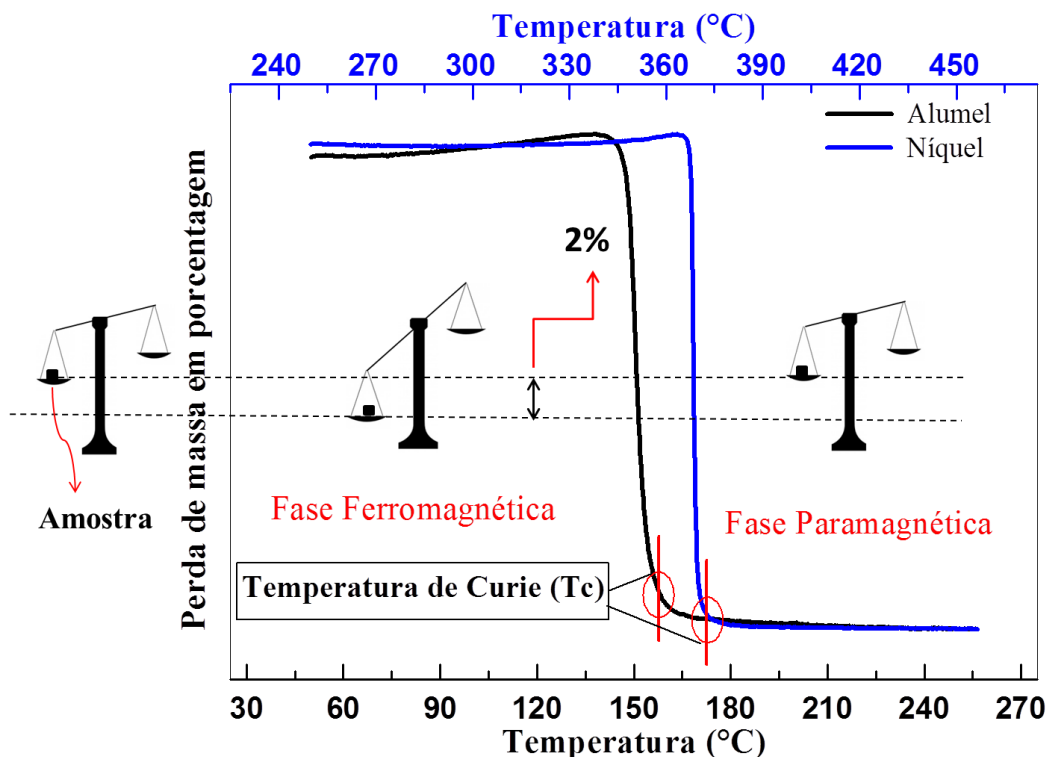


Figura 4.2: Medidas de temperatura de Curie de ligas de Níquel e Alumel utilizados para calibração do equipamento TGA.

A figura 4.3 mostra a curva obtida no modo descrito para a fita de composição $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$. A temperatura de Curie foi observada em torno de 230 °C. Esse valor da temperatura de transição está em acordo com aquela encontrada nas referências [46] e [47]. Além disso, um aumento de massa observado para temperaturas em torno de 400 °C pode ser atribuído a recristalização do material amorfo. Esse aumento também indica que a fase crescida dentro da matriz amorfa deve ser magnética. Esse processo pode ser verificado melhor, através de medidas de DSC de fluxo de calor, ϕ , em função da temperatura.

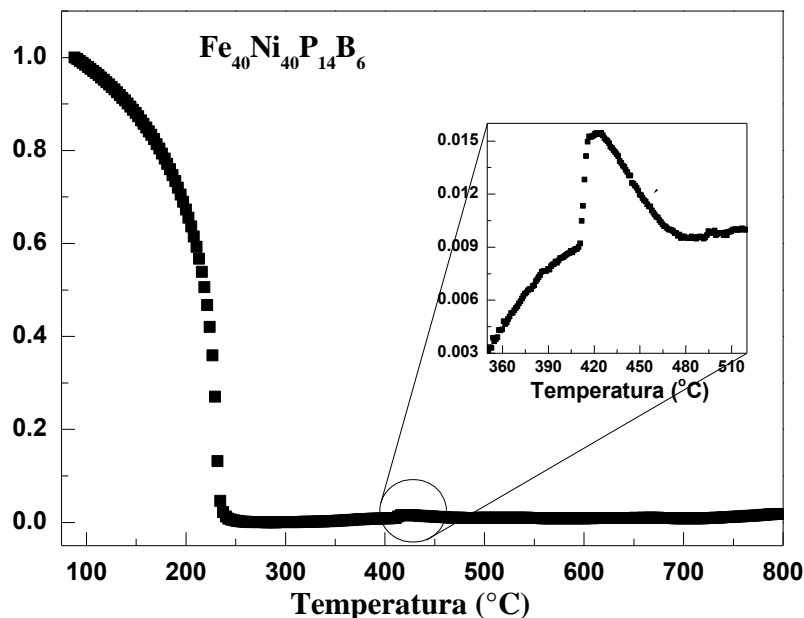


Figura 4.3: Medida de termogravimetria para a amostra de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de argônio. O *inset* mostra uma ampliação da região em torno de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A figura 4.4 mostra as curvas de DSC na região de temperatura onde inicia o processo de nucleação e crescimento dos grãos. O sentido dos picos para cima caracteriza um evento exotérmico, indicando que houve perdas de energia para a formação de grãos e da cristalização. No instante inicial, aproximadamente em $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ começa a formação de grãos, chamada de nucleação ou o crescimento de grãos pré-existentes na matriz amorfa. À medida que esses grãos vão crescendo, o fluxo de calor aumenta até uma temperatura onde a cristalização é máxima. Em seguida, há uma diminuição na formação e crescimento dos núcleos e, assim, uma queda na curva do fluxo de calor como indicado na figura 4.4.

A partir dos resultados não isotérmicos é possível observar as temperaturas nas quais ocorrem os processos de cristalização. A figura 4.4 mostra que ocorre um deslocamento das temperaturas com o aumento da razão de aquecimento. Com razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ verifica-se que o processo de cristalização ocorre no intervalo de temperatura de $400 < T < 406\text{ }^{\circ}\text{C}$. Porém, elevando a razão de aquecimento até $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ocorre um deslocamento para a região de mais alta temperatura.

É bem estabelecido na literatura [27] que os processos controlados por difusão devem apresentar um deslocamento na posição dos picos exotérmicos com o aumento da razão de aquecimento. Esse fato permite-nos concluir que o processo de crescimento observado na fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ é controlado por difusão. Além disso, a intensidade do pico da curva de fluxo de calor aumentou em função da razão de aquecimento.

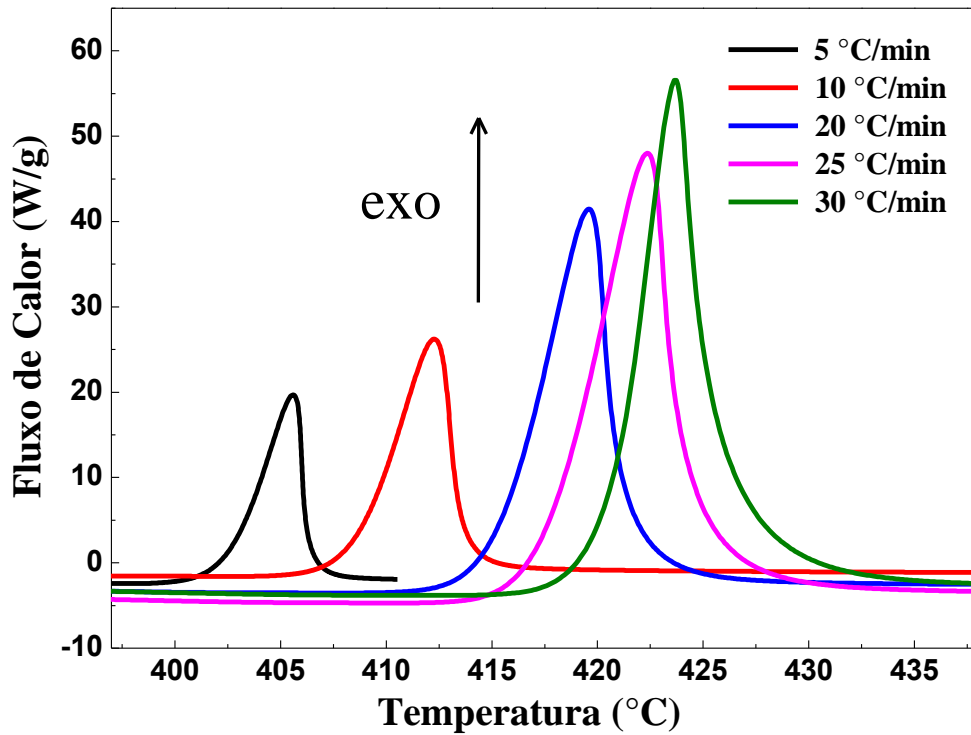


Figura 4.4: Medidas de DSC não isotérmicas para a fita de composição $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ em diferentes razões de aquecimento e em atmosfera de argônio.

A partir das medidas não isotérmicas mostradas na figura 4.4, foram definidos valores de temperaturas para realização de curvas isotérmicas. Essas medidas foram realizadas com o objetivo de testar a aplicabilidade do modelo JMA e, deste modo, estudar a cinética de cristalização das fitas.

De acordo com as razões de aquecimento utilizadas para as medidas não isotérmicas, nós escolhemos valores de temperatura próximos ao ponto onde a curva de fluxo de calor começa a aumentar como também na região intermediária entre o início do aumento da curva e o seu ponto máximo. Para análise cinética da cristalização da fita amorfa de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ através do modelo JMA algumas aproximações devem ser feitas [30]:

- i. A variação temporal da fração cristalizada, α , deve ser proporcional ao fluxo de calor;

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi}{\Delta H_c} \quad (4.1)$$

- ii. Condições de cristalização isotérmicas;
- iii. Nucleação homogênea;
- iv. Baixa anisotropia de crescimento dos cristais.

Onde ϕ é o fluxo de calor normalizado pela massa e ΔH_C é a entalpia de cristalização, que pode ser calculada pela área da curva do fluxo de calor em função da temperatura (para as curvas não isotérmicas) e em função do tempo (para as curvas isotérmicas) dos picos correspondentes. A partir da equação 4.1 nota-se que α pode ser obtida por meio da integral das curvas isotermas e não isotermas através das respectivas equações [4.2] e [4.3] [48].

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_C} \int_0^t \phi \, dt \quad (4.2)$$

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_C \cdot \beta} \int_{T_0}^T \phi \, dT \quad (4.3)$$

Com β representando a razão de aquecimento.

A validade do modelo JMA nas curvas isotérmicas pode ser feita verificando a linearidade das curvas de $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ vs $\ln(t)$ [28] [27] com o valor do expoente de Avrami sendo calculado a partir da inclinação dessa curva.

Como já discutido anteriormente, os valores de temperatura nos quais foram realizadas as medidas das isotermas, foram extraídas das curvas não isotermas levando em consideração a razão de aquecimento utilizada. As figuras 4.5 e 4.6 mostram curvas isotérmicas de fluxo de calor como também suas frações cristalizadas. Essa fração é calculada a partir da integral da curva de fluxo de calor em função do tempo (mostrada na equação 4.2) e normalizada no intervalo 0 - 1. Além disso, o *inset* em cada figura mostra as curvas de $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ vs $\ln(t)$, nas quais observamos curvas lineares, indicando a validade do modelo JMA.

O formato observado nas curvas da fração cristalizada, mostra que ocorre uma transformação chamada de *sigmoidal* (transformação em formato de S), na qual a velocidade de reação que era inicialmente zero aumenta e atinge um máximo no ponto da curva $y = 1/2$, quando em seguida a velocidade de reação é reduzida para zero [27].

Os resultados mostrados nas figuras 4.5 e 4.6 permitem também determinar os valores da entalpia de cristalização pela área da curva do fluxo de calor em função do tempo decorrido para que todo processo ocorra. A entalpia calculada a partir das curvas mostradas nas figuras 4.5 e 4.6 foram encontradas de 98 J/g

A tabela 4.1 mostra os valores do expoente de Avrami calculados a partir do coeficiente angular da curva $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs $\ln(t)$, como também as razões de aquecimento utilizadas para cada medida isoterma mostrada nas figuras 4.5 e 4.6

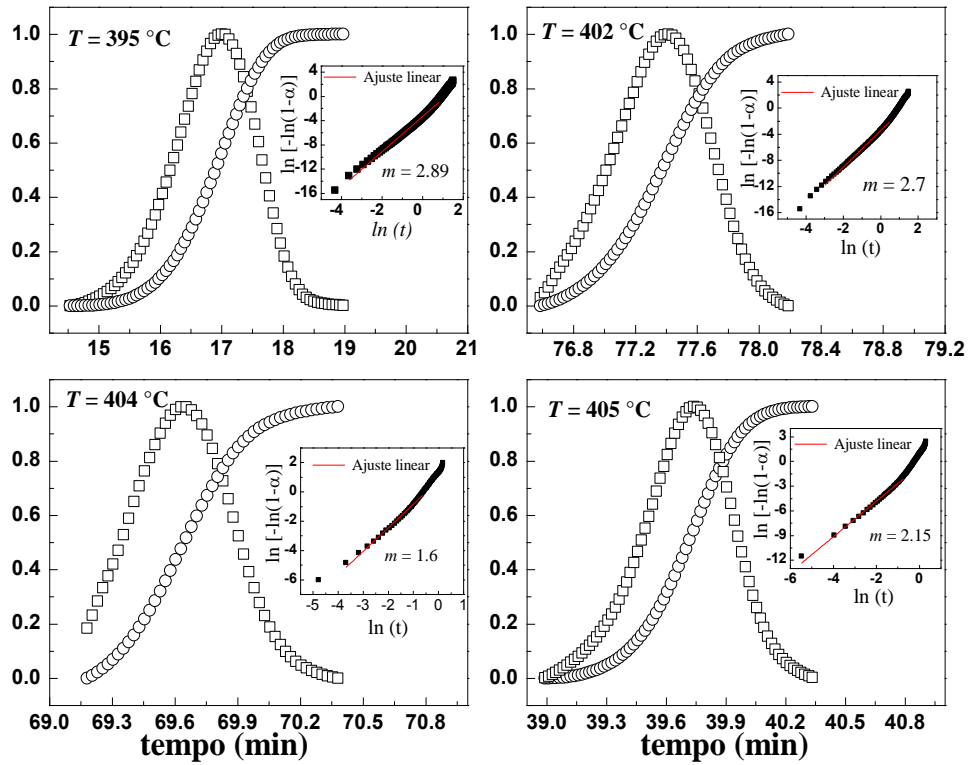


Figura 4.5: Medidas de DSC isotérmicas para a fita de composição $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ e em atmosfera de argônio com razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (\square) fluxo de calor e (\circ) fração cristalizada. O *inset* mostra a curva de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs $\ln(t)$ com o ajuste linear

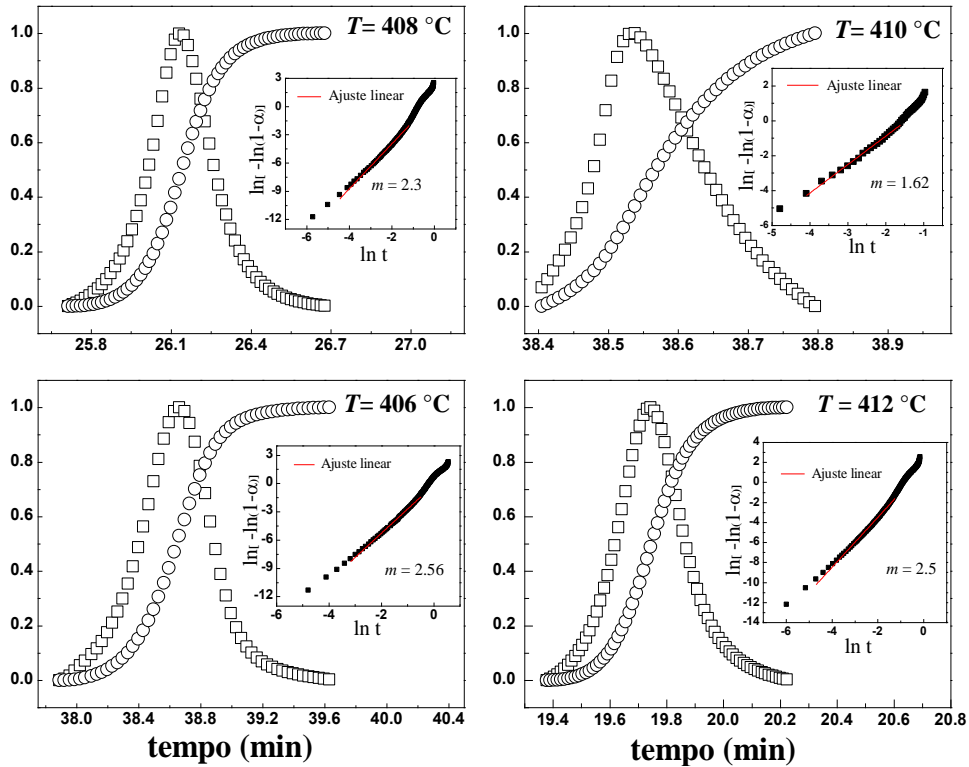


Figura 4.6: Medidas de DSC isotérmicas para a fita de composição $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ e em atmosfera de argônio com razões de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (\square) fluxo de calor e (\circ) fração cristalizada. O *inset* mostra a curva de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs $\ln(t)$ com o ajuste linear.

Tabela 4.1: Temperaturas das quais foram realizadas isotermas juntamente com a razão de aquecimento utilizada em cada uma delas e o valor do expoente de Avrami.

T (isoterma)	Razão de aquecimento	Expoente de Avrami (m)
395 °C	5 °C/min	2.89
402 °C	5 °C/min	2.78
404 °C	5 °C/min	1.60
405 °C	5 °C/min	2.15
406 °C	10 °C/min	2.56
408 °C	10 °C/min	2.30
410 °C	10 °C/min	1.62
412 °C	20 °C/min	2.51

As análises dessas curvas usando o modelo JMA forneceu o valor do expoente de Avrami. Pode ser observado que esse valor é uma função da temperatura de realização da isoterma. As curvas isotérmicas realizadas na região do início ($T = 395$ °C, 402, $T = 406$ e $T = 412$ °C) do processo de cristalização fornece um valor de $m > 2.5$, enquanto que as isotermas realizadas nas regiões onde a curva do fluxo aumenta ($T = 404$ °C, 405 °C, 408 e $T = 410$ °C) dão valores $1.5 < m < 2.5$. De acordo com a tabela 2.1 os valores do expoente de Avrami obtidos para amostra de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ indicam que ocorre um crescimento controlado por difusão, ou seja, com a mudança do pico das curvas não isotérmicas em função da razão de aquecimento. Além disso, é bastante razoável assumir que a fita como produzida não possui ordem de curto alcance, ou seja, não devem existir pequenos cristalitos embebidos na matriz amorfa. Por outro lado, o segundo resultado significa que o processo térmico ocorre com uma taxa de cristalização decrescente. Nós podemos relacionar esse resultado com o fato de nessa região de temperatura já haver a presença de cristais de tamanhos da ordem de 35 nm resultantes do próprio aquecimento da amostra [26], [48], [28].

Como pode ser observado, o valor do expoente m é dependente da temperatura de realização da isoterma. Com base nesses resultados, é preciso dizer que para estudar corretamente a dinâmica de cristalização nesses materiais é importante observar o tempo total em que ocorre a cristalização. Para o caso da fita amorfa de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ a cristalização total ocorre para um tempo de aproximadamente 1 min (ver figuras 4.5 e 4.6). Portanto, a realização de isotermas usando razões de aquecimento muito altas pode provocar a cristalização total da fita uma vez que, na maioria dos equipamentos, a temperatura desejada é afetada por problemas de inércia térmica do próprio equipamento.

Uma vez que o modelo JMA é aplicável para os processos isotérmicos na fita magnética amorfa de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, passaremos a testá-lo para o caso de curvas de fluxo de calor não isotérmicas. Da mesma forma como realizado para os dados isotérmicos testaremos a validade do modelo de JMA fazendo o teste pela linearidade da curva $\ln(-\ln(1-\alpha))$ em função de $1/T$. A figura 4.7 mostra os resultados da análise cinética para estes dados, com suas respectivas curvas de fluxo de calor e fração cristalizada, ambas em função da temperatura.

Nós podemos notar que nas regiões em que ocorre o processo de cristalização nas curvas do fluxo de calor e da fração cristalizada, a curva de $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ em função de $1/T$ não é linear, indicando que o modelo JMA não se aplica para esses processos. Como a função \ln não é muito sensível a pequenas mudanças no seu argumento, o resultado da curva de $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ poderia ser linear mesmo em casos que o modelo JMA não fosse obedecido.

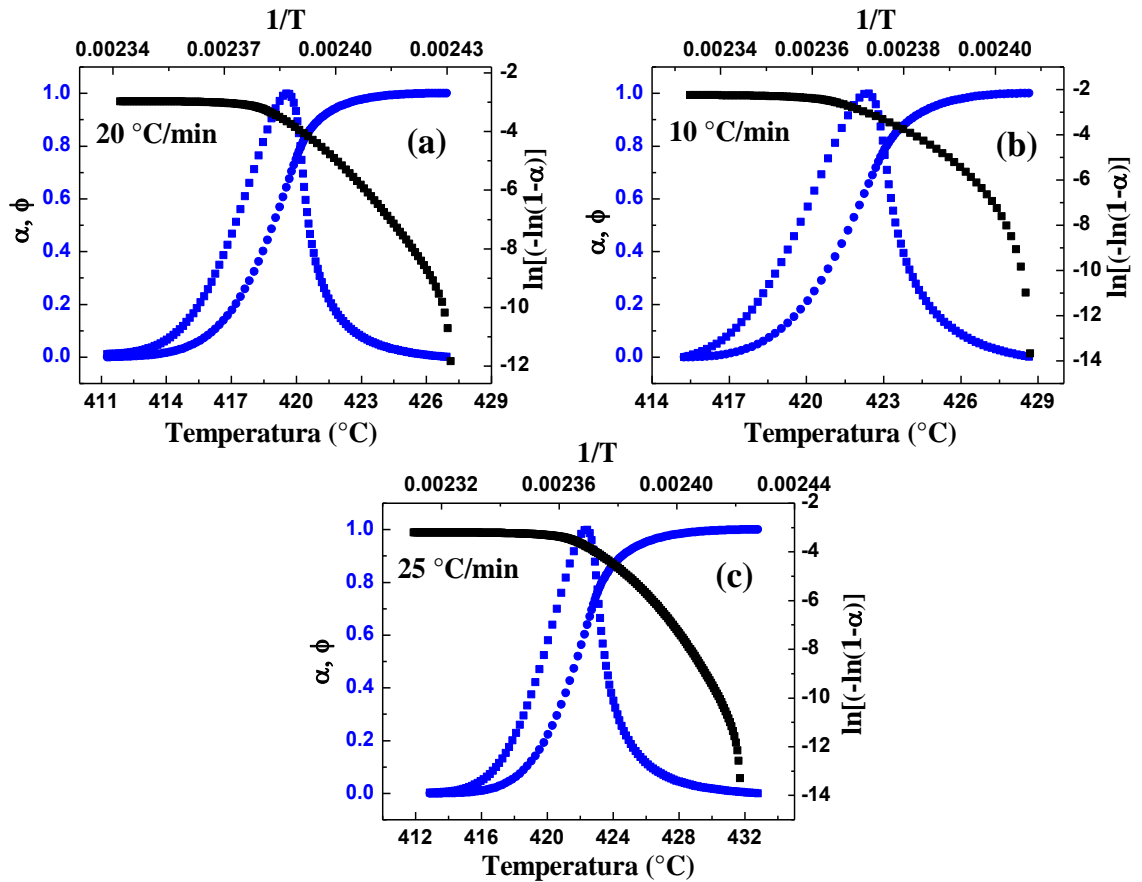


Figura 4.7: Medidas de fluxo de calor e fração cristalizada normalizadas a unidade em função da temperatura, e análise cinética usando a função $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ com as razões de aquecimento de 10, 20 e 25 °C/min.

Como dito anteriormente, as propriedades dos materiais magnéticos macios podem ser sintonizadas usando tratamentos térmicos em fornos convencionais e/ou aquecimento Joule. Esses tratamentos induzem a cristalização parcial do material amorfo gerando um sistema de nanopartículas, geralmente magnéticas, dentro de uma matriz amorfa residual. A realização de tratamentos térmicos melhora as características doces desses materiais diminuindo a coercividade e aumentando a permeabilidade magnética, como por exemplo, Mohs e Konig mostraram a redução de campo coercivo de 0.04 A/cm para 0.025 A/cm e um aumento na permeabilidade magnética para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [49]. Neste sentido, as análises da dinâmica de cristalização feitas acima são essenciais para o estudo das propriedades magnéticas desses materiais. Além de medidas termogravimétricas e da análise cinética utilizando o modelo de JMA, medidas de magnetização em função do campo ($MvsH$), foram realizadas aplicando o campo magnético no plano da fita, e para o ângulo de 90° em relação ao plano da fita. As figuras 4.8 e 4.9 mostram essas medidas na fita após um tratamento térmico em forno convencional. As fitas foram colocadas em um tubo de quartzo e seladas a vácuo, em seguida colocadas em um forno por tempos de 0.5 minutos e 60 minutos na temperatura de 410°C . Os tempos utilizados para o tratamento foram escolhidos a partir da análise cinética das curvas de DSC. Como já mencionado, a cristalização da fita ocorre em torno de 2 minutos, e dessa forma, nós escolhemos tempos inferior (0.5 min) e superior (60 min) ao processo total de cristalização. A figura 4.8 mostra as medidas de $MvsH$ realizadas no plano da fita, para amostras tratadas à 410°C por 0.5 e 60 minutos. Nós observamos um aumento na magnetização de saturação da amostra (em relação à amostra na fase como produzida ($M_S = 53.3$ emu/g [47]) provavelmente devido ao surgimento de nanopartículas magnéticas de alta magnetização de saturação (nanopartículas de Fe-Ni e $\text{Fe}_3\text{B}_{0.82}\text{P}_{0.18}$). É importante notar que para esses tempos de tratamento térmicos as frações cristalizadas obtidas das análises térmicas são de 5 e 100% para $t = 0.5$ e 60 minutos, respectivamente.

De acordo com as curvas das figuras 4.8 e 4.9 foi possível observar os efeitos causados pela anisotropia devido à ação do campo desmagnetizante. A partir dessas curvas nós determinamos os valores das constantes de anisotropia pelo método da área da curva de magnetização da seguinte forma [3][50]:

$$\int_0^M H dM = \frac{2}{3} K \quad (4.12)$$

Com o lado esquerdo da equação representando a energia necessária para levar o material à saturação e K é a constante de anisotropia [3].

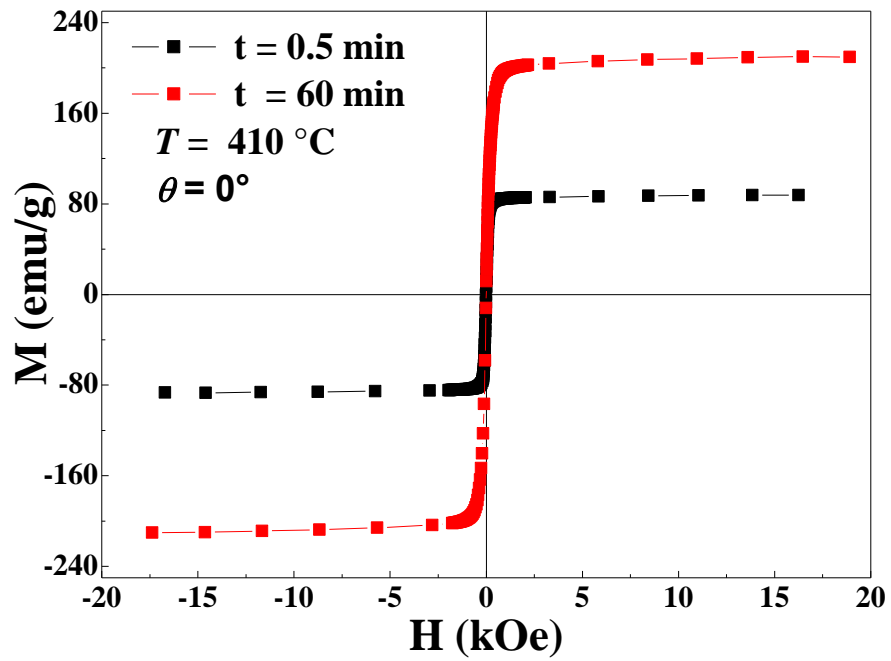


Figura 4.8: Medidas de M vs H realizadas no plano da fita ($\theta = 0^\circ$) em temperatura ambiente para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ tratada em 410°C com tempos de 0.5 e 60 min.

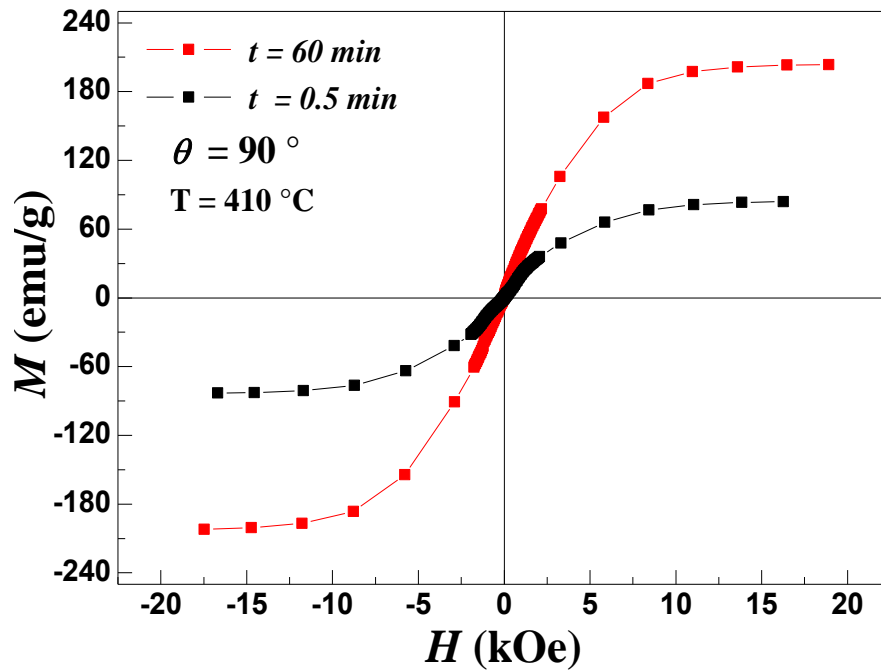


Figura 4.9: Medidas de M vs H realizadas com ângulo de 90° em relação ao plano da fita em temperatura ambiente para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ tratada em 410°C com tempos de 0.5 e 60 min.

A tabela 4.2 mostra os valores encontrados das constantes de anisotropia para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ com medidas M vs H realizadas com campo magnético aplicado paralelo ao plano da fita e perpendicular ao mesmo. Esses resultados são semelhantes com os encontrados

para materiais em formas de fitas magnéticas [50]. Os valores indicam que não há uma relação entre as frações cristalizadas (pelos tempos de tratamentos térmicos submetidos) e as constantes de anisotropia. Por outro lado, nós observamos um aumento nos valores das constantes com aplicação do campo magnético perpendicular ao plano da fita, que possivelmente está relacionado com os efeitos do campo desmagnetizante do material. Além disso, observamos que são necessários valores mais altos de campo magnético para levar o material até a saturação quando esse é aplicado perpendicular ao plano da fita (90°).

Tabela 4.2: Valores das constantes de anisotropia para a fita de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ tratada em 410°C por 0.5 min e 60 min com medidas M vs H realizadas com campo magnético paralelo e perpendicular ao plano da fita.

ângulo	t (min)	K (erg/cm ³)
0	0.5	2.0×10^4
	60	1.0×10^5
90	0.5	1.6×10^6
	60	1.0×10^6

A mudança nos valores de magnetização de saturação pode estar relacionada com os tamanhos dos grãos que se formam na matriz amorfa depois de submetida a tratamentos térmicos [12]. Além disso, a partir das figuras é possível observar características de materiais magnéticos duros por seus baixos valores de campo coercivo e seus altos valores na magnetização de saturação.

4.2 A FITA $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$

A figura 4.10 mostra as curvas de perda de massa, no modo de calibração para medidas de temperatura de Curie, em função da temperatura no intervalo de $100 < T < 800^\circ\text{C}$ para a fita de composição $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ no estado como produzida (*as cast*) e tratadas termicamente em $T = 540^\circ\text{C}$ durante 1, 5, 10 e 20 minutos. Os tratamentos térmicos foram realizados com as amostras dentro de tubo de quartzo seladas a vácuo e em seguida colocadas em um forno convencional.

A temperatura de transição da fase ferromagnética/paramagnética ocorre em torno de 340°C para a amostra *as-cast*. Esse resultado é próximo do valor encontrado na literatura para a fita de $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ que apresenta propriedades magnéticas muito semelhantes [7][12]. Para as amostras tratadas, ocorre um deslocamento da temperatura de Curie para região de mais alta temperatura. Nós atribuímos esse comportamento a formação

de uma fase cristalina que ocorre após tratamento térmico, como será mostrado mais adiante na medida de difração de raios X. Valenzuela e Ponpandian [12][11] mostraram através de medidas de magnetização em função da temperatura na fita amorfa de $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ que o aumento em T_C está relacionado com o surgimento da fase cúbica de face centrada α - Fe_3Si [12] devido ao tratamento térmico.

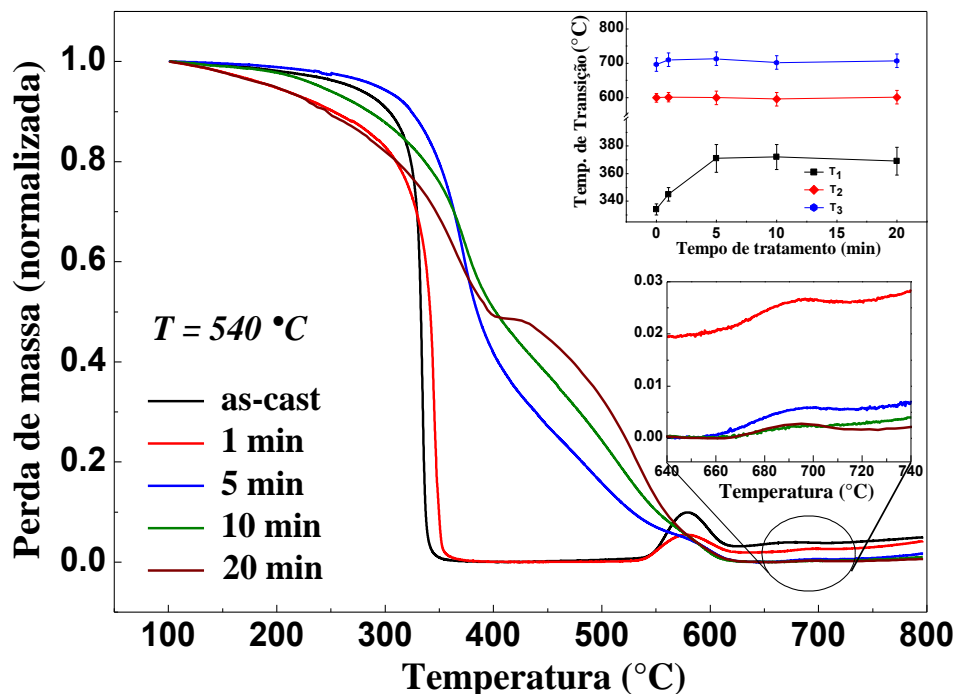


Figura 4.10: Medidas de termogravimetria no modo de calibração para medição de temperatura de Curie da fita $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$ *as-cast* e tratadas por 1, 5, 10 e 20 minutos em 540 °C.

As curvas também mostram, para a fita *as cast* e para a fita tratada por 1 minuto que na região acima de 500 °C ocorre uma atração pela balança provocando uma elevação na curva de perda de massa. Essa atração está associada à formação de uma fase na matriz amorfa da fita, que não é observado para as amostras tratadas em tempos mais demorados, que provavelmente não registra por já ter formado a fase quando realizada a medida termogravimétrica. Esse resultado será discutido com mais detalhes posteriormente a partir da curva de DSC (ver figura 4.11).

A figura 4.11 (assim como na figura 4.10) mostra medida de perda de massa em função da temperatura indicando a temperatura de Curie em torno de 340 °C e a formação de uma fase em torno de 500 °C. A curva em azul mostra uma medida de magnetização em função da temperatura confirmando a T_C em torno de 340 °C como indicado pelo TGA. O *inset* da figura indica que ocorre um processo de nucleação e crescimento de grãos, causando a formação de uma nova fase na matriz amorfa da fita. Esses processos são percebidos

também na curva de perda de massa em função da temperatura, porém a curva do DSC mostra de forma mais clara pela formação do pico na região entre 500 a 580 °C. A diferença mostrada na região na qual ocorre a cristalização pelas curvas de DSC e TGA é atribuída ao uso de diferentes razões de aquecimento.

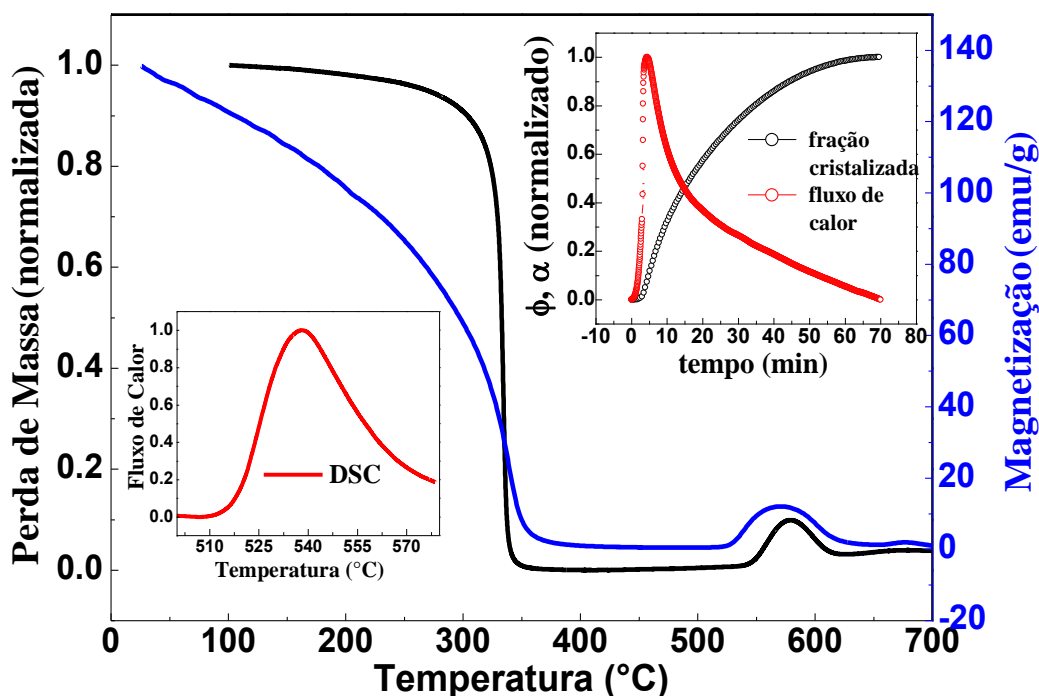


Figura 4.11: Medida de TGA da fita $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ e medida $MvsT$ da fita de composição $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. O *inset* da esquerda mostra medida de DSC na região de temperatura de cristalização. O *inset* da direita mostra medida isoterma ($T = 524$ °C) e da fração cristalizada em função do tempo.

Trabalhos realizados sobre a cinética de cristalização de fitas com composição de Fe-Cu-Nb-Si-B mostram que o Cu e o Nb afetam na cinética de transformação da estrutura amorfa. O Cu atua como centro para nucleação de grãos, em contrapartida o Nb por ser altamente estável (termicamente) inibe o crescimento dos grãos e, além disso, impede a difusão do Fe e Si de forma a aumentar a estabilidade térmica (cristalização) [51][52].

Após as análises de TGA e DSC, medidas de difração de Raios X foram realizadas para identificar a formação da fase depois do processo de cristalização. A figura 4.12 mostra o padrão de difração de raios X da fita $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ depois de submetida a tratamento térmico via TGA.

A análise do padrão de raios X realizada através do refinamento Rietveld com o software livre DBWS Tools 2.4 [42] identificou a formação da fase Fe_3Si . O refinamento Rietveld baseia-se no ajuste de uma curva teórica ao padrão experimental visando minimizar a diferença entre o padrão calculado e o observado (experimental). Para atingir tal finalidade

usa-se o método dos mínimos quadrados. Esse método é representado matematicamente pela seguinte função residual (S_Y) [40]:

$$S_Y = \sum_i^n W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (4.13)$$

Com W_i sendo o peso de cada intensidade, Y_i a intensidade observada e Y_{ci} a intensidade calculada para o i -ésimo ponto.

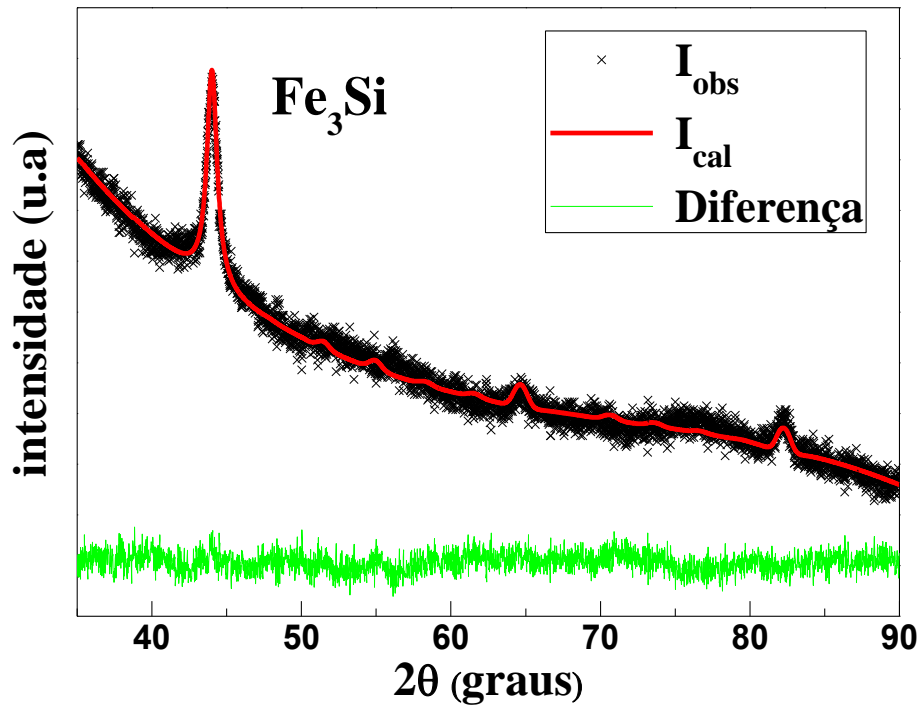


Figura 4.12: Medida de difração de raios X da fita $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$ após tratamento térmico no DSC.

De acordo com o refinamento Rietveld e através da equação de Scherrer obtemos o tamanho dos grãos formados na matriz amorfa da fita em torno de 13.5 nanômetros.

Com o objetivo de comparar as propriedades magnéticas, como a magnetização de saturação, remanência e campo coercivo, uma amostra de Fe_3Si na forma massiva foi preparada utilizando quantidades estequiométricas dos metais de alta pureza ferro e silício por fusão em um forno a arco voltaico no departamento de Física do campus Alberto Carvalho da Universidade Federal de Sergipe. Em seguida a amostra pré-fundida foi colocada em um forno convencional por duas semanas em 800 °C para garantir a homogeneização do material [52].

A figura 4.13 mostra a curva de M vs H para a amostra Fe_3Si na forma massiva e para a fita $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$ tratada por 2 minutos na temperatura de 540 °C. Como pode ser

observado, ambas as curvas apresentam campo coercivo e remanência quase nulos e uma magnetização de saturação de 156 emu/g. Dessa forma a contribuição para magnetização de saturação na fita amorfa tratada termicamente pode ser inteiramente atribuída à formação da fase Fe_3Si dentro da matriz.

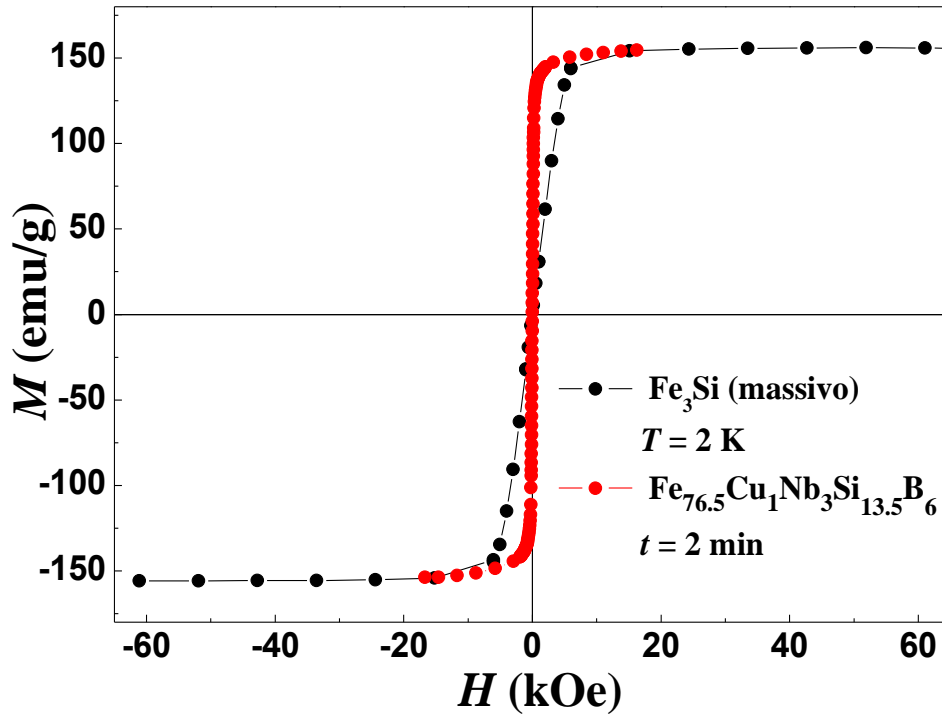


Figura 4.13: Medidas de M vs H para a fita $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ tratada por 2 min e da amostra Fe_3Si na forma massiva para $T = 2$ K.

A figura 4.14 mostra a curva de magnetização em função do campo aplicado para fita de composição $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ depois de submetida a tratamento térmico na temperatura de 524 °C em tempos de 1, 2, 4 e 10 minutos. As fitas foram colocadas em um tubo de quartzo e seladas a vácuo, em seguida o tratamento foi realizado utilizando um forno convencional.

As curvas M vs H mostram mudanças nos valores da magnetização de saturação em relação aos tempos de tratamento térmico utilizados. Observamos pelo *inset* da figura 4.14 essas variações em função dos tempos de tratamento térmico realizado. Essa mudança pode ser atribuída a possíveis mudanças nos tamanhos dos grãos (Fe_3Si) que estão sendo formados. Porém como realizamos tratamentos térmicos em tempos curtos, deve ser levada em consideração a estabilidade da temperatura do forno.

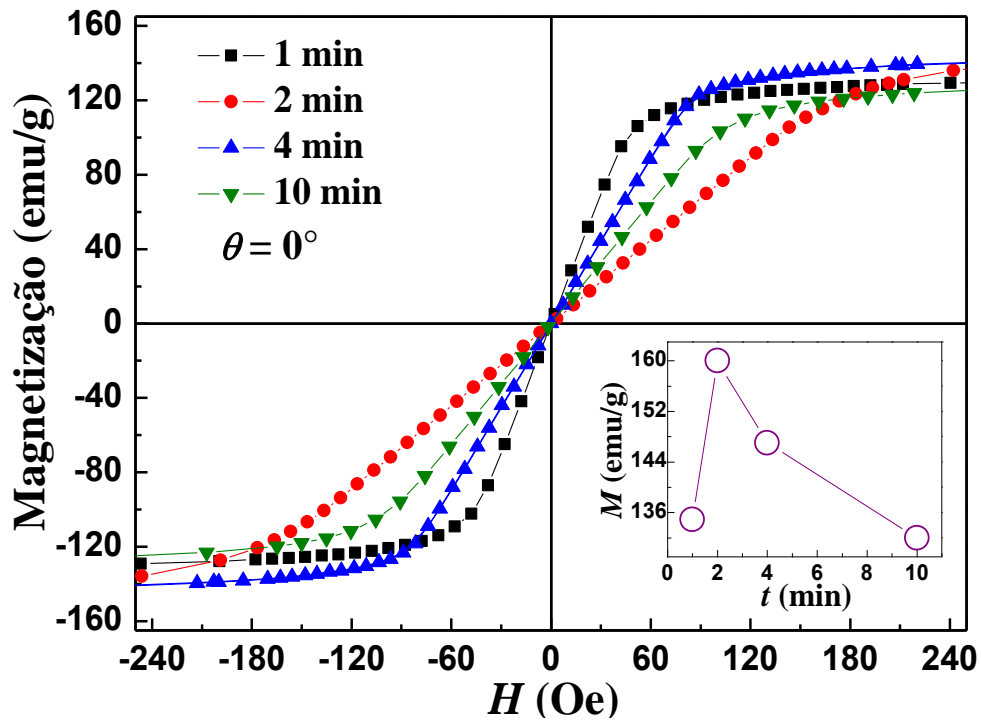


Figura 4.14: : Medidas de M vs H da fita de $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$ tratada em $570^\circ C$ por 1, 2, 4 e 10 minutos.

Assim como foi calculado na subseção anterior para a fita de $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, calculamos os valores das constantes de anisotropias através da equação 4.12 para a fita de $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$. A figura 4.15 mostra os valores de K em função dos tempos de tratamentos térmicos e ao ângulo de aplicação do campo magnético. Nós observamos um aumento nos valores das constantes com o aumento do ângulo evidenciando a ação do campo desmagnetizante. Para a fita tratada por 1 minuto e com campo aplicado perpendicular ao plano da fita (90°), nós encontramos o valor de $K = 9.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ usando o procedimento empregado na seção anterior.

Nós observamos também que não há uma relação desses valores com a fração cristalizada, porém podemos concluir que são necessários valores mais altos de campo magnético, conseqüentemente de energia para levar o material à saturação

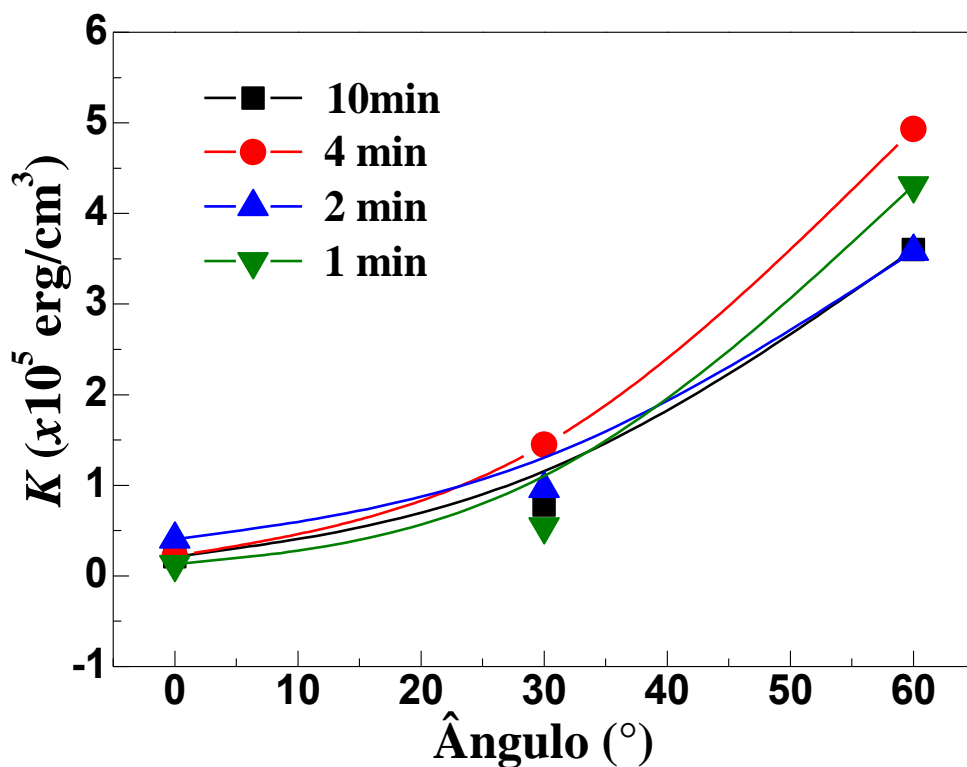


Figura 4.15: Representação do aumento da constante de anisotropia com o ângulo de aplicação do campo magnético para a fita de $\text{Fe}_{76,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_6$ com diferentes tempos de tratamento térmico.

Dessa forma, os resultados de magnetização confirmam as características magnéticas doces ou moles para esse material como da fita $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ estudada na subseção anterior. Além disso, as curvas de TGA mostraram de forma precisa os valores de temperatura de Curie como observado na medida $MvsT$ e a medida de DSC mostrou a formação de uma fase cristalina em torno de 500°C confirmada pelas análises de DRX.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho nós realizamos um estudo sistemático dos processos de cristalização em fitas amorfas nas composições $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ e $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$, produzidas pela técnica de *melt spinning*, com o uso de técnicas de análise térmica, DSC e TGA. Além disso, utilizamos medidas de DRX, para caracterização estrutural da fase formada nesses processos e medidas de $MvsH$ para analisar as propriedades magnéticas em conjunto com os dados de cristalização.

As medidas de TGA mostraram-se eficazes na determinação da temperatura de Curie dos materiais além de podermos determinar a temperatura onde acontece a cristalização. Para a fita $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$ realizamos tratamentos térmicos e observamos um deslocamento na T_C para a região de mais alta temperatura, provavelmente devido à formação da fase cristalina de Fe_3Si .

A partir das curvas de DSC nós identificamos processos exotérmicos característicos de cristalização para os dois materiais. Em ambos aparecem apenas um pico de cristalização, porém não descartamos a possibilidade de um segundo pico de cristalização, já que nosso equipamento faz medições apenas até a temperatura de 600 °C. Além disso, os dados de DSC da fita $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ foram utilizados para aplicar o modelo JMA de nucleação e crescimento. Os testes foram realizados nos processos isotérmicos e não isotérmicos, porém apenas para os dados isotérmicos o modelo JMA foi satisfeito e o expoente Avrami encontrado maior que 2.5 na região de temperatura onde inicia a formação de grãos e $1.5 < m < 2.5$ nas regiões de temperatura intermediária entre o início da nucleação e o pico da cristalização. As medidas de DRX indicaram a formação da fase cristalina com Fe-Ni e outra fase contendo B e P para a fita $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ e Fe_3Si para a fita $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$.

Por último, as medidas de $MvsH$ mostraram que a contribuição para as propriedades magnéticas, como a magnetização de saturação, são influenciadas pela formação das fases cristalinas na matriz amorfa das fitas. Para a fita de $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ observamos um aumento na magnetização de saturação com o aumento das frações cristalizadas. Para a amostra de $Fe_{76.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_6$ não houve uma relação com as porcentagens de fração cristalizada. Porém, com relação às constantes de anisotropias, os valores mostraram a influência do campo desmagnetizante através das medidas variando o ângulo de aplicação do campo magnético para as duas amostras. Além disso, foi possível observar as propriedades

magnéticas doces desses materiais pelos seus baixos valores de campo coercivos e altos valores de magnetização de saturação.

Perspectivas

- 1 - Realizar um estudo sistemático com relação às medidas de TGA e DSC para fitas magnéticas amorfas de outras composições, como também testar a validade do modelo de JMA para esses materiais.
- 2 - Realizar medidas de $M_v s T$ em altas temperaturas para correlacionar com as medidas de TGA.
- 3 - Realizar medidas de $M_v s H$ abaixo e acima da temperatura de transição magnética da matriz amorfa residual
- 4 - Sintetizar nanopartículas de Fe_3Si e determinar suas propriedades físicas com objetivo de comparar com aquelas nanocristalizadas dentro da fita.

BIBLIOGRAFIA

- [1] VLASÁK, G. et al. Magnetic Measurements of Fe-Ni-Nb-B and Fe-Co-Mo-Cu-B in the vicinity of the Curie Temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 2047–2050, 2010.
- [2] GÓMEZ-POLO, C.; MARIN, P. e PASCUAL, P. Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe(73,5-x)Co(x)Si(13,5)B(9)CuNb(3). *Physical Review B*, 2001.
- [3] CULLITY, B. . e GRAHAM, C. . *Introduction to Magnetic Materials*. 2nd. ed. New York: John Wiley e Sons, Inc., 2009.
- [4] REZENDE, S. M. *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Recife, Pe: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
- [5] KARDAR, M. *Statistical Physics of Particles*. 1rd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [6] SIMON, P. e THOMAS, P. S. Application of Isoconversional Methods for the Processes Occurring in Glassy and Amorphous Materials. *Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials*. New York: Springer, 2013. p. 225–246.
- [7] LOVAS, A.; KISS, L. F. e BALOGH, I. Saturation magnetization and amorphous Curie point changes during the early stage of amorphous}nanocrystalline transformation of a FINEMET-type alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 463–465, 2000.
- [8] CHEN, S. F. et al. Influence of annealing treatment on soft magnetic properties of Fe₇₆Si₁₀B₁₀Cr₂Y₂ amorphous ribbon. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, v. 627, p. 333–336, doi:10.1016/j.jallcom.2014.10.172, 2015.
- [9] STOKLOSA, Z. et al. Magnetic properties and loss separation in Fe_{76-x}Ag_xNb₂Si₁₃B₉ amorphous alloys. *Materials Science and Engineering B*, p. 1–6, 2015.
- [10] LU, W. et al. Soft magnetic properties and giant magnetoimpedance effect in thermally annealed amorphous Co₆₈Fe₄Cr₃Si₁₅B₁₀ alloy ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 233–238, 2015.
- [11] PONPANDIAN, N. et al. Low-temperature magnetic properties and the crystallization behavior of FINEMET alloy. *Journal of applied Physics*, v. 93, p. 6182–6187, 2003.
- [12] VALENZUELA, L. A. et al. Structural and magnetic properties of nanocrystalline particles in an amorphous Fe_{73.5}Nb₃CuSi_{13.5}B₉matrix. *Journal of non crystalline Solids*, p. 4871–4873, 2008.
- [13] COEY, J. M. . *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Press, Cambridge University, 2009.

- [14] FARIA, R. N. e LIMA, L. F. C. P. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [15] GUIMARÃES, A. P. *Magnetismo e Ressonância Magnética em sólidos*. São Paulo: edUSP, 2009.
- [16] SPALDIN, N. A. *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*. 2nd. ed. New York: Cambridge University Press, 2003.
- [17] BLUNDEL, S. *Magnetism in Condensed Materr*. 1rd. ed. Oxford, New York: Oxford University Press, Inc., New York, 2001.
- [18] SINNECKER, J. P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, p. 396–405, 2000.
- [19] SILVA, R. chagas DA. *LIGAS AMORFAS DE CoP ELETRODEPOSITADAS: PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MORFOLÓGICAS*. Universidade Federal de Santa Catarina - [S.l.]. 2004.
- [20] CHIKASUMI, S. *Physics of Ferromagnetism*. 2rd. ed. Tokyo: Oxford University Press, 1996.
- [21] HANSEN, P. Magnetic Amorphous Alloys. *Handbook of magnetic materials*. Germany: Elsevier Science Publishers, 1991. .
- [22] BUSCHOW, K. H. J. e BOER, F. R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [23] HILZINGER, H. R. Applications of Metallic glasses in the Electronics Industry. *5 september*, p. 2020–2025, 1985.
- [24] MORJAN, R. *EM.4 Magnetic hysteresis*. . [S.l.]: Chalmers University of Thchnology Goteborg University, 2003.
- [25] KOZISEK, Z.; DEMO, P. e SVESHNIKOV, A. Kinetics of Crystal Nucleation in Closed Systems. *Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials*. New York: Springer, 2013. p. 195–208.
- [26] SESTÁK, J. e SIMON, P. *Thermal Analysis of Micro , Nano and Non Cristalline Materials*. New York: Springer, 2013.
- [27] BURKE, J. *The Kinetics of Phase Transformation in Metals*. 1 rd ed. [S.l.]: Pergamon Press LTDA, 1975.
- [28] CHRISTIAN, J. w. *The Theory of transformations in Metals and Alloys*. Oxford, New York: PERGAMON, 2002.
- [29] MÁLEK, J. e SHÁNELOVÁ, J. Crystallization Kinetics in Amorphousand Glassy Materials. *Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials*

Transformation, Crystallization, Kinetics and Thermodynamics. New York: Springer, 2013. p. 291–323.

[30] MÁLEK, J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. *Thermochimica Acta* 355, p. 239–253, 2000.

[31] HENDERSON, D. w. EXPERIMENTAL ANALYSIS OF NON-ISOTHERMAL TRANSFORMATIONS INVOLVING NUCLEATION AND GROWTH. *Journal of Thermal Analysis*, v. 15, p. 325–331, 1976.

[32] BURZO, E. e KIRCHMAYR, H. R. Physical Properties Of ReFe₁₄B-Based Alloys. *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*. [S.l.]: Elsevier Science Publishers, 1989. .

[33] DUQUE, J. G. dos S. *Magnetoimpedância Gigante Linear e NãoLinear em Ligas Amorfes*. UNICAMP Instituto de Física Gleb Wataghin - [S.l.]. 2005.

[34] GIOLITO, M. I. *Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial*. Araraquara: GIZ Editorial, 2004.

[35] HOLLER, F. J.;; SKOOG, D. A. e CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6rd. ed. Porto Alegre: bookman, 2009.

[36] CIENFUEGOS, F. e VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. 1rd. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2000. p. 523–532

[37] VOGEL, A. I. et al. *Análise Química Quantitativa*. 6rd. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p. 265–274

[38] Manual TA Instruments. 2012.

[39] Manual TA Instruments. *T Zero sample press*, [S.d.].

[40] WILL, G. *Powder Diffraction : The Rietveld Method and the two-stage Method*. Germany: Springer, 2006.

[41] PECHARSKY, V. K. e ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2rd. ed. USA: Springer, 2009.

[42] DINNEBIER, R. E. e BILLINGE, S. J. L. *EDSPowder Diffraction Theory and Practice*. Cambridge: RSCPublishing, 2008.

[43] CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering- An introduction*. 7rd. ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p. 68

[44] CULLITY, B. . e STOCK, S. . *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd. ed. United States of America: Library of Congress Catalog, 1956.

[45] WATANABE, T. e SCOTT, M. The crystallization of the amorphous alloy Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, v. 15, p. 1131–1139, 1980.

- [46] ARAJS, S.; MOYER, C. A. e BROWN, K. W. Determination of the ferromagnetic Curie temperature for Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ (Metglas 2826). *Physica Scripta*, p. 543–545, 1978.
- [47] LI, Q. Formation of ferromagnetic bulk amorphous Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ alloys. *Materials letters*, p. 3113–3117, 2006.
- [48] BAMFORD, C. H. e TIPPER, C. F. H. *Comprehensive Chemical Kinetics*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
- [49] MOHS, R. e KONIG, U. MAGNETIC PROPERTIES OF THE AMORPHOUS METAL ALLOY Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 84–86, 1977.
- [50] HADJIPANAYIS, G. e SELLMYER, D. J. Rare-earth-rich metallic glasses. I. Magnetic hysteresis. *Physical Review B*, p. 3349–3354, 1981.
- [51] ILLEKOVÁ, E. e SESTÁK, J. Crystallization of Metallic Micro-, Nano-, and Non-Crystalline Alloys. *Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials- Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*. New York: Springer, 2013. p. 257–289.
- [52] KNOBEL, M. *Estudo do desenvolvimento de Materiais Nanocristalinos: Magnetismo e Estrutura*. Universidade Estadual de Campinas - [S.l.]. 1992.